

Mössbauerspektroskopie an Eisenverbindungen

Habilitationsschrift
zur Erlangung der *venia legendi*
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt
von
Dr. Gerhard Ritter

1973

1976 № 149

Mössbauerspektroskopie
an Eisenverbindungen

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Mössbauerspektroskopie an Eisenverbindungen

Habilitationsschrift

zur Erlangung der *venia legendi*
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

vorgelegt

von

Dr. Gerhard Ritter



- Dekan: Professor Dr. W. Heumann
1. Berichterstatter: Professor Dr. H. Wegener
 2. Berichterstatter: Professor Dr. U. Gonser
(Universität des Saarlandes, Saarbrücken)
 3. Berichterstatter: Professor Dr. S. Hufner
(Freie Universität Berlin)
- Tag der Probevorlesung: 1. Februar 1973

Inhalt

	Seite
(I) <u>Bestimmung der Anisotropiekonstanten in uniaxialen Antiferromagneten mit Hilfe des Mössbauereffektes</u>	
Einleitung	1
(1) The Measurement of the Anisotropy Constant of Antiferromagnetic FePO_4 by Means of the Mössbauer Effect (phys.stat.sol. <u>29</u> , 781 (1968))	3
(2) The Determination of Material Constants in Antiferromagnetic Substances by Means of the Mössbauer Effect (Proceedings of the Conference on the Application of the Mössbauer Effect, Tihany, 1969)	15
(II) <u>Relaxationserscheinungen in den Mössbauerspektren magnetisierter paramagnetischer Substanzen</u>	
Einleitung	24
(1) Relaxationsphänomene in Mössbauerspektren von magnetisierten paramagnetischen Substanzen (Z.Physik <u>236</u> , 52 (1970))	26
(2) Mössbauer-Relaxationsspektren in magnetisierten paramagnetischen Substanzen mit reiner magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Proceedings of the Conference on Mössbauer Spectrometry, Dresden, 1971)	44
Anhang zu (2)	49

(III) Untersuchungen an Eisen(II)-Komplexverbindungen
mit dem Mössbauereffekt

Einleitung 55

(III,1) $^5T_2 \rightleftharpoons ^1A_1$ -Übergänge in Abhängigkeit von der
Temperatur

Einleitung 56

- (1) Slow Electronic Relaxation in 5T_2 - 1A_1 Spin Equi- 63
libria of Tris(2-methyl-1,10-phenanthroline)-
Iron(II) Complexes: A Mössbauer Effect Study
(J.Chem.Phys. 56, 3139 (1972))

Anhang (a) 70
(Auszug aus: Berichte der Bunsengesellschaft
76, 393 (1972))

Anhang (b) 72
(Untersuchung von $[Fe(pythiaz)_2] X_2$ mit
 $X = BF_4; ClO_4$)

(III,2-3) Hyperfeine Wechselwirkung in Eisen(II)-
Verbindungen

Einleitung 77

- (2) Hyperfeine Wechselwirkung in Eisen(II)-Ver- 81
bindungen
(Proceedings of the Conference on Mössbauer
Spectrometry, Dresden, 1971)

- (3) Extremely Large Quadrupole Splitting in the 86
Mössbauer Spectrum of the Eight-Coordinated
Complex Tetrakis-(1,8-naphthyridine)Iron(II)-
Perchlorate
(Chem.Phys.Letters 13, 70 (1972))

(I) Bestimmung der Anisotropiekonstanten in uniaxialen Antiferromagneten mit Hilfe des Mössbauereffektes.

Einleitung

Wir betrachten im Abschnitt I einen uniaxialen Antiferromagneten mit zwei magnetischen Untergittern, von denen jedes die gleiche Anzahl gleichartiger magnetischer Ionen enthält. Abb. 1 zeigt das schematische Phasendiagramm eines solchen Antiferromagneten in der (H, T) -Ebene für ein äußeres Magnetfeld H parallel zur leichten Achse.

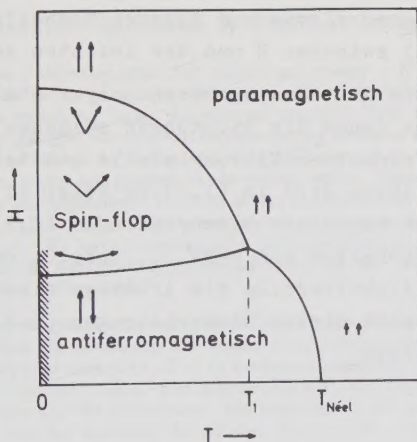


Abb. 1: Schematisches Phasendiagramm für einen uniaxialen Antiferromagneten in einem äußeren Magnetfeld H parallel zur leichten Achse.

Für Temperaturen $T < T_1$ findet man mit zunehmendem H zunächst einen Phasenübergang erster Ordnung von der antiferromagnetischen Phase in die sogenannte "Spin-flop-Phase" und bei weiterer Erhöhung von H einen Phasenübergang zweiter Ordnung in die paramagnetische Phase. Bei $T = T_1$ existiert ein Tripelpunkt und im Temperaturintervall $T_1 < T < T_{\text{Néel}}$ tritt ein Phasenübergang zweiter Ordnung vom antiferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand auf [1].

Zur Auswertung der Mössbauerspektren wird die Lage der Untergittermagnetisierungen relativ zum äußeren Magnetfeld H in der Molekularfeldnäherung berechnet. Da alle unsere Messungen bei $T = 4,2^\circ\text{K} \ll T_{\text{Néel}}$ durchgeführt wurden, rechnen wir für $T = 0$. Auch im maximal verfügbaren äußeren Feld $H_{\text{max}} = 55 \text{ kG}$ stehen die Untergittermagnetisierungen bei allen untersuchten Substanzen noch nahezu antiparallel, so daß wir uns auf eine Näherung für kleine Kantungswinkel beschränken können. Die Rechnung gilt für H parallel zur leichten Achse also nur in dem in Abb. 1 schraffiert gezeichneten Bereich. Sie liefert aber die Lage der Untergittermagnetisierungen relativ zum äußeren Magnetfeld H auch für beliebige Winkel zwischen H und der leichten Achse.

Damit lassen sich die Mössbauerspektren polykristalliner Absorber auswerten, bei denen die Richtungen zwischen H und der leichten Achse der einzelnen Mikrokristalle statistisch verteilt sind. Das Verfahren wird in (I,1) am Beispiel des waserfreien $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$ im einzelnen beschrieben. In (I,2) wird neben dem FePO_4 das Verhalten von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 und FeSn_2 im äußeren Magnetfeld diskutiert. Da die Arbeiten einzeln lesbar sein sollen, lassen sich einige Wiederholungen (z.B. von Abbildungen) nicht vermeiden.

[1] H. Thomas, Lectures Presented at the Conference on Magnetism, Chania, Crete, June 1969, unveröffentlicht

Bemerkung: In den Einleitungen der Abschnitte I, II, III sind die Nummern der Abbildungen und Literaturzitate unterstrichen, um sie von denen in den einzelnen Arbeiten und im jeweiligen Anhang zu unterscheiden.

The Measurement of the Anisotropy Constant of Antiferromagnetic FePO_4 by Means of the Mössbauer Effect

By

V. BECKMANN, W. BRUCKNER, W. FUCHS, G. RITTER, and H. WEGENER

In a uniaxial antiferromagnet the anisotropy energy $-K(\cos^2 \vartheta_a + \cos^2 \vartheta_b)/2$ forces the atomic spins in the magnetic sublattices a and b parallel ($K > 0$) or perpendicular ($K < 0$) to the symmetry axis. An external magnetic field changes the spin directions. For iron atoms this spin rotation can be detected by means of the Mössbauer effect of ^{57}Fe . The intensities of the six hyperfine structure lines depend on the direction of the internal magnetic fields, which are parallel to the atomic spins. Therefore a spin rotation causes a change of the line intensities. Further, in the presence of an electric field gradient at the iron nucleus the spin rotation affects the electric quadrupole shift in a way, which depends on the sign of K . We have investigated a polycrystalline probe of calcined FePO_4 . The substance is antiferromagnetically ordered below 25°K . At 4.2°K we obtained $K = +(4.6 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

In einem einachsigen Antiferromagneten bewirkt die Anisotropieenergie $-K(\cos^2 \vartheta_a + \cos^2 \vartheta_b)/2$, daß die Atomspins der beiden magnetischen Untergitter a und b entweder parallel ($K > 0$) oder senkrecht ($K < 0$) zur Symmetrieachse stehen. Ein äußeres Magnetfeld ändert die Spinrichtungen. Für Eisenatome läßt sich diese Spindrehung mit Hilfe des Mössbauereffektes am ^{57}Fe nachweisen. Die Intensitäten der sechs Hyperfeinstrukturlinien sind abhängig von der Richtung der inneren Magnetfelder, die parallel zu den Atomspins stehen. Daher ändern sich bei einer Spindrehung die Linienintensitäten. Falls am Ort des Eisenkernes ein elektrischer Feldgradient vorhanden ist, wird durch die Spindrehung auch die Quadrupolaufspaltung geändert. Die Art der Änderung hängt vom Vorzeichen von K ab. Wir haben geglühtes Eisenphosphat FePO_4 in polykristalliner Form untersucht. Die Substanz ist unterhalb von 25°K antiferromagnetisch geordnet. Bei $4,2^\circ\text{K}$ erhält man $K = +(4,6 \pm 0,5) \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

1. Introduction

In antiferromagnetic substances the directions of the sublattice magnetizations depend on the anisotropy energy, the exchange energy, and the applied external magnetic field. The anisotropy constant can be obtained from the rotation of the sublattice spins when the external magnetic field is switched on. Only if the field is comparable with the geometrical mean of the anisotropy field and the exchange field a remarkable spin rotation occurs. This geometrical mean is of the order of 10^5 Oe . Since superconducting magnets are available the measurement of antiferromagnetic anisotropy constants can readily be performed.

In order to detect the rotation of the sublattice magnetizations caused by the applied field several experimental methods have been used (cf. [1]). A new convenient tool is supplied by the Mössbauer effect. The intensities in the hyper-

fine structure lines of a gamma spectrum depend on the directions of the atomic spins. A spin rotation is, thus, indicated by an intensity change.

It is the task of this paper to determine the anisotropy constant of antiferromagnetically ordered "calcined FePO_4 ". This is, to our knowledge, the first time that the anisotropy constant of an antiferromagnet could be obtained by the Mössbauer technique.

2. Theoretical Considerations

2.1 Uniaxial antiferromagnetic crystals in magnetic fields

According to our recent paper [2] calcined iron phosphate FePO_4 is antiferromagnetically ordered below a Néel temperature $T_N = 25^\circ\text{K}$. In the paramagnetic region $T > T_N$ the susceptibility $\chi(T)$ has been measured by Welo [3]. His data points satisfy the theoretically expected relation [4]

$$\frac{1}{\chi(T)} = \frac{T + \theta}{C}, \quad (1)$$

where

$$C = \frac{N g^2 \mu_{\text{Bohr}}^2 S (S + 1)}{3 k_{\text{Boltzmann}}}.$$

From the observed $\chi(T)$ the constant θ could be determined to be $\theta = 60^\circ\text{K}$. In order to compute C the values $N = 0.12 \times 10^{23} \text{ Fe}^{3+}/\text{cm}^3$, $S = S(\text{Fe}^{3+}) = 5/2$ and $g = g(\text{Fe}^{3+}) = 2$ will be used.

Because the experiments presented in this paper were performed at $T = 4.2^\circ\text{K} \ll T_N$ we may ignore the finite temperature and assume $T = 0$. FePO_4 has the crystal structure of α -quartz Si_2O_4 , in which the Si-sites are occupied by Fe and P, respectively [5]. This structure enables us to consider FePO_4 as a uniaxial antiferromagnetic crystal with a symmetry axis $\mathbf{e}$ (unit vector) and two magnetic sublattices a and b, containing equal numbers $N/2$ of equivalent magnetic ions. We introduce the sublattice magnetizations $\mathbf{M}_a$, $\mathbf{M}_b$, and the corresponding unit vectors $\mathbf{m}_a$, $\mathbf{m}_b$,

$$\mathbf{M}_{a,b} = M_0 \mathbf{m}_{a,b}, \quad (2)$$

where $M_0 = g \mu_{\text{Bohr}} S N/2$. Then, the energy of the system can be written

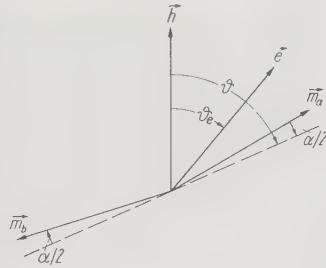
$$E_{T=0}(\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b) = \frac{A_{aa} M_0^2}{2} (\mathbf{m}_a \cdot \mathbf{m}_a + \mathbf{m}_b \cdot \mathbf{m}_b) + A_{ab} M_0^2 \mathbf{m}_a \cdot \mathbf{m}_b - M_0 \mathbf{H} \cdot (\mathbf{m}_a + \mathbf{m}_b) - \frac{K_0}{2} [(e \cdot \mathbf{m}_a)^2 + (e \cdot \mathbf{m}_b)^2 + \dots]. \quad (3)$$

$\mathbf{H}$ is an external magnetic field applied to the crystal. A_{aa} and A_{ab} are proportional to the exchange integrals responsible for the spin order. They and the characteristic temperatures T_N and θ depend on each other linearly [6]

$$A_{aa} = \frac{\theta - T_N}{C} = \frac{110 [\text{kOe}]}{M_0}, \quad A_{ab} = \frac{\theta + T_N}{C} = \frac{270 [\text{kOe}]}{M_0}. \quad (4)$$

In equation (4) the experimental values of θ and T_N have been used. The K_0 -term of equation (3) represents the anisotropy energy of the uniaxial crystal, which is mainly proportional to $(e \cdot \mathbf{m}_a)^2 + (e \cdot \mathbf{m}_b)^2$. This is the lowest order polynomial of the $\mathbf{m}$ -components compatible with the crystal symmetry. The higher order contributions to the anisotropy energy are known to be small.

Fig. 1. Definition of the angles ϑ , α and ϑ_e . $\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b, \mathbf{h}$, and $\mathbf{e}$ represent the directions of the sublattice magnetizations, the external magnetic field, and the symmetry axis of the crystal



For the sake of simplicity we will neglect them in the following considerations. The anisotropy constant K_0 depends on the temperature. We use the subscript "0" to indicate that in our case $T \approx 0$.

In order to find the equilibrium directions of the sublattice magnetizations one has to minimize $E_{T=0}(\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b)$. If we drop unessential constants, $E_{T=0}$ from (3) can be written

$$E'(\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b) = \mathbf{m}_a \cdot \mathbf{m}_b - \mathbf{h} \cdot (\mathbf{m}_a + \mathbf{m}_b) - \frac{\kappa}{2} [(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_a)^2 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_b)^2], \quad (5)$$

where $\mathbf{h} = \mathbf{H}/(A_{ab} M_0)$ and $\kappa = K_0(A_{ab} M_0)^{-1}$.⁴ For FePO₄ and the applied field $H \leq 50$ kOe one has $|\kappa| \ll 1$ and $h \ll 1$. Under these circumstances the first term of equation (5) is the most important one. It forces $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ to point opposite to each other. In Appendix A it will be shown that K_0 is positive, i.e., $\mathbf{e}$ is an easy direction. Then the problem to find the minimum of $E'(\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b)$ is a two dimensional one. Those $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ which minimize E' , belong to the $\mathbf{h}$ - $\mathbf{e}$ -plane. Their directions are determined by two angles ϑ and α , defined in Fig. 1. If we introduce further ϑ_e , the angle between $\mathbf{h}$ and $\mathbf{e}$, we obtain from equation (5)

$$E'(\vartheta, \alpha) \approx -\cos \alpha - 2h \sin \vartheta \sin \frac{\alpha}{2} - \kappa \left[\cos^2 (\vartheta - \vartheta_e) \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \sin^2 (\vartheta - \vartheta_e) \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right]. \quad (6)$$

In the case under consideration α is small because $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ are approximately antiparallel. Taking into account additionally the smallness of κ , equation (6) can be simplified:

$$E'(\vartheta, \alpha) \approx -\cos \alpha - 2h \sin \vartheta \sin \frac{\alpha}{2} - \kappa \cos^2 (\vartheta - \vartheta_e). \quad (7)$$

The minimum conditions $\partial E'/\partial \vartheta = \partial E'/\partial \alpha = 0$ yield two equations for the minimum angles ϑ and α , from which one can deduce

$$\cos^2 \vartheta = \frac{1}{2} + \frac{\cos^2 \vartheta_e - \frac{1+x^2}{2}}{\sqrt{(1+x^2)^2 - 4x^2 \cos^2 \vartheta_e}}, \quad \text{where } x = \frac{h}{\sqrt{2\kappa}} = \frac{H}{\sqrt{2K_0 A_{ab}}}, \quad (8)$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{h}{2} \sin \vartheta. \quad (9)$$

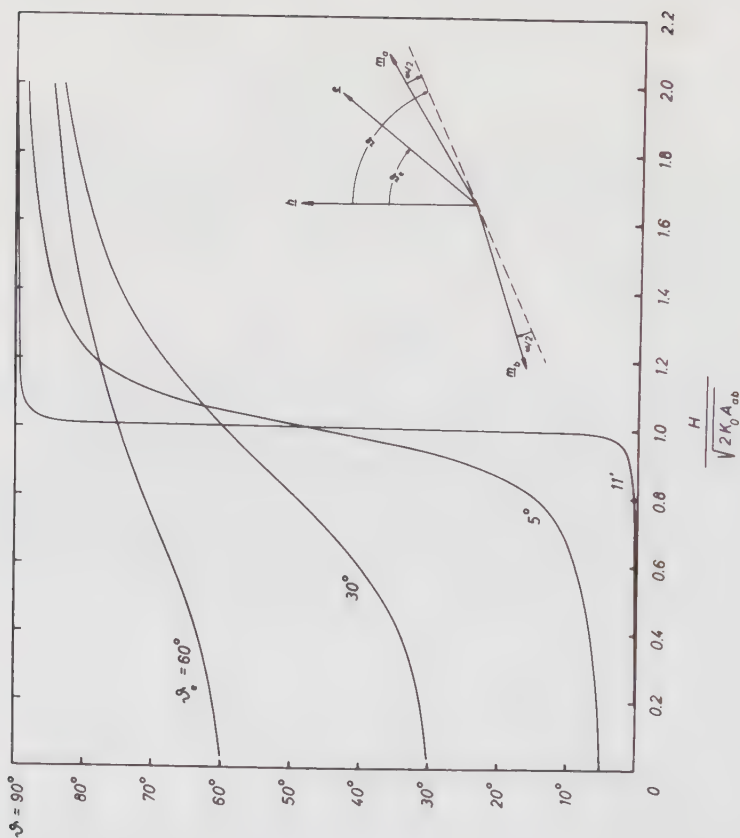


Fig.1a. Graph of $\psi = \psi\left(\frac{H}{\sqrt{2K_0 A_{ab}}}\right)$ with the angle ψ_0 as parameter, calculated from Eq.(8).

In the absence of a magnetic field, $x = 0$, one obtains $\vartheta = \vartheta_e$ and $\alpha = 0$ as expected from physical arguments. Equation (9) guarantees $|\alpha| \ll 1$ as long as $h \ll 1$. If x is not too large, there is a certain interval of the applied magnetic field h such that $x^2 \gg 1$ although $h \ll 1$. In this h -region the solution of (8) and (9) is $\vartheta \approx \pi/2$ and $|\alpha| \approx h$, i.e., the sublattice magnetizations are, approximately, perpendicular to the external magnetic field.

In a polycrystalline probe the crystal axes $\mathbf{e}$ are randomly distributed. The average value of an $\mathbf{e}$ -dependent quantity $q(\mathbf{e})$ with respect to this distribution is obtained through

$$\bar{q} = \frac{1}{4\pi} \int q(\mathbf{e}) \, d\Omega(\mathbf{e}). \quad (10)$$

In Section 2.2 and Appendix B $\overline{\cos^2 \vartheta}$ and $\overline{\sin^2 \vartheta} = 4(\overline{\cos^2 \vartheta} - \overline{\cos^4 \vartheta})$ will occur. Using equation (8) the integration (10) can easily be performed:

$$\overline{\cos^2 \vartheta} \equiv f(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{8} \left| \frac{1}{x^2} - 1 \right| + \frac{1}{8} \left(\frac{1}{x^2} - 3 \right) \frac{\arcsin \frac{2x}{1+x^2}}{\frac{2x}{1+x^2}}, \quad (11)$$

$$\overline{\sin^2 \vartheta} \equiv g(x) = \frac{1}{x^2} \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{4} \frac{(1-x^2)^2}{x^2} \left(1 - \frac{1+x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right) \right]. \quad (12)$$

In (11) the principal value of the arcsin-function has to be taken.

In spite of the absolute signs appearing in the two formulas $f(x)$ and $g(x)$ are smooth functions.

2.2 The influence of the anisotropy constant K_0 on the Mössbauer spectrum

Our intention is to discuss Mössbauer spectra of ^{57}Fe -nuclei belonging to the Fe-ions, which constitute the two sublattices of antiferromagnetic FePO_4 . All Fe-nuclei in lattice a are exposed to the same magnetic hyperfine field $\mathbf{H}_a$, the vector sum of an internal and the external field. The internal field has a strength H_{int} of several hundred kOe and points opposite to the unit vector $\mathbf{m}_a$ of the magnetization [7]. The same arguments hold for the Fe-nuclei in sublattice b , i.e.,

$$\mathbf{H}_a = -\mathbf{m}_a H_{\text{int}} + \mathbf{H}, \quad \mathbf{H}_b = -\mathbf{m}_b H_{\text{int}} + \mathbf{H}. \quad (13)$$

The strength of the applied field H is in cases like ours much smaller than H_{int} . In order to simplify the following considerations only the lowest order terms of $(H/H_{\text{int}}) \ll 1$ will be taken into account.

The Mössbauer spectrum consists of six lines labeled with the magnetic quantum numbers m_e and m_g of the ^{57}Fe -nucleus in the excited and the ground state. The line intensities depend on the angle ψ between the effective magnetic hyperfine field and the direction of the γ -radiation (Table 1, cf. [8]). We performed our Mössbauer experiments with a single line source and a polycrystalline absorber of antiferromagnetic FePO_4 . The external magnetic field $H \leq 50$ kOe, acting on the absorber, originated from a superconducting coil. The γ -radiation was observed parallel to the applied field. Then, for a single crystal with a fixed

Table 1
The normalized intensities I
of the Mössbauer lines

Line No. i	m_e	m_g	$I_i(\cos \psi)$
1 6	$\pm 3/2$	$\pm 1/2$	$\frac{3}{16}(1 + \cos^2 \psi)$
2 5	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\frac{4}{16}(1 - \cos^2 \psi)$
3 4	$\pm 1/2$	$\mp 1/2$	$\frac{1}{16}(1 + \cos^2 \psi)$

m_e and m_g are the magnetic quantum numbers of the excited and the ground state. ψ is the angle between the effective magnetic hyperfine field and the direction of the γ -radiation.

symmetry axis e , we obtain from (13) and Fig. 1 the angles ψ of the two sublattices

$$\psi_a = \vartheta - \frac{\alpha}{2} + \pi, \quad \psi_b = \vartheta + \frac{\alpha}{2}. \quad (14)$$

Contributions of the order H/H_{int} have been omitted. According to Table 1 the intensities in the Mössbauer lines are determined by $\cos^2 \psi$. Due to the polycrystalline nature of the absorber we have to calculate the average value $\overline{\cos^2 \psi}$. Because both sublattices are equally occupied, we obtain

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \psi} &= \frac{1}{2} (\overline{\cos^2 \psi_a} + \overline{\cos^2 \psi_b}) = \\ &= \cos^2 \vartheta \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \sin^2 \vartheta \sin^2 \frac{\alpha}{2} \approx \overline{\cos^2 \vartheta} = f(x). \end{aligned} \quad (15)$$

Terms of the order $\alpha^2 \ll 1$ have been neglected, $f(x)$ was defined in equation (11).

In Section 3.2 we shall compare the intensities I_i of the hyperfine structure lines No. 1 or 6 with No. 2 or 5. From Table 1 and equation (15) we obtain

$$\frac{I_{2(5)}}{I_{1(6)}} = \frac{4}{3} \frac{1 - f(H/\sqrt{2} K_0 A_{ab})}{1 + f(H/\sqrt{2} K_0 A_{ab})}. \quad (16)$$

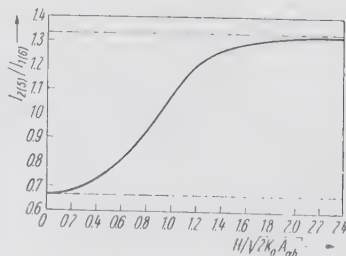


Fig. 2. The intensity ratio $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ of the Mössbauer lines No. 2 and No. 1 (or No. 5 and No. 6) as a function of $H/\sqrt{2} K_0 A_{ab}$. H is the applied magnetic field, K_0 is the anisotropy constant at $T=0^\circ\text{K}$, and A_{ab} is proportional to the exchange integral. For the determination of A_{ab} cf. equation (4)

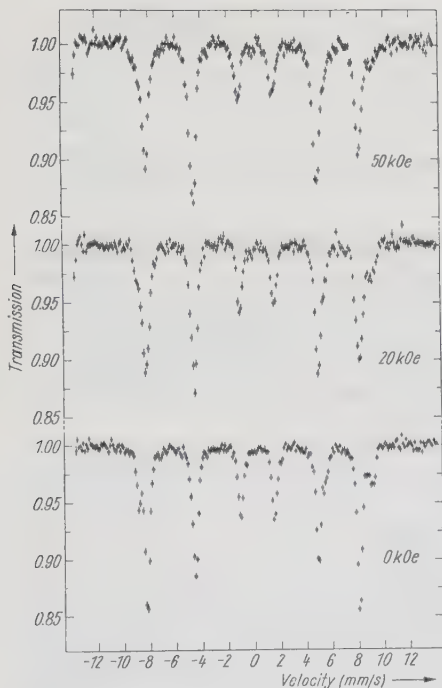


Fig. 3. Mössbauer spectra of polycrystalline calcined FePO_4 at 4.2 °K. The external magnetic field is parallel to the γ -propagation direction

Equation (16) is represented in Fig. 2. If $H/\sqrt{2 K_0 A_{ab}} = 0.91$, the intensity ratio $I_{2(5)}/I_{1(6)} = 1$. This offers a simple method to determine the anisotropy constant K_0 . Find that external field $H = H'$, which causes a hyperfine spectrum with equally intense lines No. 1 (6) and No. 2 (5). Then, $K_0 = 0.60 H'^2/A_{ab}$.

3. Experimental Results

3.1 Mössbauer spectra

The Mössbauer source was the unsplit line from ^{57}Fe in copper giving an absorption line width at half height of 0.28 mm/s with a $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ absorber containing 0.22 mg/cm 2 ^{57}Fe . The absorber investigated in our measurements was a polycrystalline sample of commercial reagent grade "calcined FePO_4 " (Merck) bound into an araldite matrix with 0.22 mg/cm 2 ^{57}Fe . It was

shown by X-ray diffraction that the quartz like structure of the substance is in agreement with [5].

With an applied magnetic field H parallel to the γ -propagation direction we have taken Mössbauer spectra at the values $H = 0, 10, 20, 30, 40$, and 50 kOe. Three of these spectra are shown in Fig. 3.

3.2 The determination of the anisotropy constant K_0

In order to measure the intensity ratio $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ of the absorber lines the area method (cf. [9]) was used. The results are independent of source strength and line shape, electronic absorption, detector efficiency, solid angle, and instrumental velocity resolution. Be $Q(\omega)$ the frequency spectrum of the single line source. If the absorption spectrum contains well resolved lines the area under line No. i can be written

$$A_i = \int dv \int d\omega \cdot Q\left(\omega + \omega \frac{v}{c}\right) [1 - e^{-I_i t_{\text{eff}} f_i(\omega, H)}]. \quad (17)$$

v is the velocity of the Mössbauer source, c the speed of light. The effective absorber thickness $t_{\text{eff}} = T_A \int \pi/(2h)$ contains the natural line width Γ and T_A as defined by Margulies and Ehrman [10]. The line intensity I_i and the shape

function $f_i(\omega, H)$ depend on the magnetic field H and are normalized: $\sum_{i=1}^6 I_i = 1$ and $\int f_i(\omega, H) d\omega = 1$. We first perform in (17) the integration over v and obtain

$$A_i = Q \int (1 - e^{-I_i t_{\text{eff}} f_i(\omega, H)}) d\omega. \quad (18)$$

Q is a constant. For our absorber the exponent can be estimated to be smaller than 0.2, i.e., we are in the limit of thin absorbers. An expansion of the exponential function leads to

$$A_i = Q t_{\text{eff}} \left(1 - \frac{1}{2} t_{\text{eff}} I_i \int f_i^2(\omega, H) d\omega + \dots \right) I_i. \quad (19)$$

In order to estimate the contribution due to finite absorber thickness $\sim \int f_i^2 d\omega$ the function $f_i(\omega, H)$ was approximated by the observed line shape reduced in width by the line width of the source. As expected, the corrections are small (cf. Table 2). Nevertheless they have been taken into account. The constant factor $Q t_{\text{eff}}$ in (19) is of no further interest because only intensity ratios are involved.

Table 2

The ratio $A_{2(5)}/A_{1(6)}$ of the line areas as a function of the external magnetic field H

H (kOe)	0	10	20	30	40	50
$\frac{A_{2(5)}}{A_{1(6)}}$	0.69 ± 0.03	0.73 ± 0.03	0.87 ± 0.04	1.05 ± 0.04	1.23 ± 0.05	1.30 ± 0.06
$\frac{I_{2(5)}}{I_{1(6)}}$	0.68 ± 0.03	0.73 ± 0.03	0.87 ± 0.04	1.06 ± 0.04	1.24 ± 0.05	1.31 ± 0.06

$I_{2(5)}/I_{1(6)}$ is the intensity ratio when corrections due to finite absorber thickness are taken into account ($T = 4.2^\circ\text{K}$).

The determination of the line areas from the Mössbauer spectra (Fig. 3) is complicated by the lines arising from a magnetically ordered impurity which could not be identified. Having subtracted the contribution of the impurity¹⁾ we obtain the values of $A_{2(5)}/A_{1(6)}$ and $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ listed in Table 2.

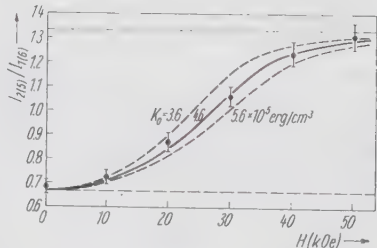


Fig. 4. The experimental values of the intensity ratio $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ of the Mössbauer lines as a function of the external magnetic field H ($T = 4.2^\circ\text{K}$). The theoretical curves are calculated from equation (16) for the parameter $K_6 = 3.6 \times 10^5$, 4.6×10^5 (best fit), and $5.6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

¹⁾ Without an external magnetic field one obtains for the line areas: $\frac{A_{1(6)}(\text{impurity})}{A_{1(6)}(\text{FePO}_4)} = 0.19$. The ratio $\frac{I_{2(5)}}{I_{1(6)}} = \frac{2}{3}$ for the impurity remains constant within the experimental error for all values of the applied magnetic field.

Fig. 4 shows the experimental values of $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ as a function of the applied magnetic field H . The full line — calculated from equation (16) — is the best fit to the experimental points. The fit leads to a value $K_0 = (4.6 \pm 0.5) \times 10^5$ erg/cm³. From the agreement of the experimental points with the theoretically predicted curve one can conclude that the term $\frac{K_0}{2}[(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_a)^2 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_b)^2]$ in (3) is a good approximation for the anisotropy energy. Terms of the order $(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^4$ are negligible when the experimental error is taken into account.

The intensity ratio $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ becomes unity at $H' = 27$ kOe. In this case the correction due to finite absorber thickness is approximately the same for line No. 2 and line No. 1 (or No. 5 and No. 6, respectively) — except for extremely different line shapes $f_i(\nu, H)$ of the lines under consideration. Due to equations (4) and (16) and Fig. 2 the anisotropy constant can be determined: $K_0 = 0.60 H'^2/A_{ab} = (4.5 \pm 0.5) \times 10^5$ erg/cm³. This value is nearly independent of thickness corrections.

Acknowledgements

The authors wish to thank Dr. W. Kreische for his stimulating interest. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft is gratefully acknowledged.

Appendix A

The sign of K_0

The Mössbauer spectrum of calcined FePO_4 shows electric quadrupole splitting [2, 11]. In the paramagnetic region $T > T_{\text{Néel}}$ two lines with a distance $2\Delta_0$ are observed. Below the Néel temperature the quadrupole effect causes different distances between the lines No. 1 and No. 2 at the one side and the lines No. 5 and 6 at the other side. The difference $\overline{12} - \overline{56} \equiv 4\varepsilon$ turns out to be dependent on the external magnetic field H . This H -dependence can be used to determine the sign of the anisotropy constant K_0 .

In FePO_4 the Fe^{3+} ion is surrounded by four oxygen ions, which constitute a distorted tetrahedron. These ions create an electric potential which, at the Fe-nucleus, is assumed to be symmetric about an axis $\mathbf{q}$. The angle ϑ_q between $\mathbf{q}$ and the symmetry axis $\mathbf{e}$ of the crystal structure has an H -independent value. The angle ϑ_A between $\mathbf{q}$ and the magnetic hyperfine field of (13) depends on $\mathbf{q}$, $\mathbf{e}$, and $\mathbf{H}$. If the electric quadrupole splitting is much smaller than the magnetic hyperfine interaction, ε and Δ_0 are connected as follows (cf. [12]):

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{e}, \mathbf{H}) = \Delta_0 \frac{(3 \cos^2 \vartheta_A - 1)}{2}. \quad (20)$$

To obtain $\varepsilon(H)$ for a polycrystalline probe the appropriate average processes have to be performed. There are four cases, which can easily be worked out. If $K_0 > 0$ and $H = 0$ the magnetic hyperfine fields point along the $\pm \mathbf{e}$ -direction, i.e., $\cos^2 \vartheta_A = \cos^2 \vartheta_q$ and consequently,

$$\varepsilon(K_0 > 0, H = 0) = \Delta_0 (3 \cos^2 \vartheta_q - 1)/2.$$

For $K_0 < 0$ and $H = 0$ the sublattice magnetizations and thus the hyperfine fields lie, randomly distributed, within the plane perpendicular to $\mathbf{e}$. The average

over this distribution yields $(\cos^2 \vartheta_A)_{av.} = (\sin^2 \vartheta_A)/2$ and, consequently, $\varepsilon (K_0 < 0, H = 0) = -\Delta_0 (3 \cos^2 \vartheta_q - 1)/4$. In "strong" external magnetic fields with $H^2/|2 K_0 A_{ab}| \gg 1$ although $H/|M_0 A_{ab}| \ll 1$, the sublattice magnetizations are approximately orthogonal to the applied field H . They either lie within the $\mathbf{h}$ - $\mathbf{e}$ -plane or point perpendicular to it, dependent on whether K_0 is positive or negative. The average over the polycrystalline probe leads to $\varepsilon (K_0 > 0, H_{\text{strong}}) = \Delta_0 (3 \cos^2 \vartheta_q - 1)/4$ and $\varepsilon (K_0 < 0, H_{\text{strong}}) = -\Delta_0 \times (3 \cos^2 \vartheta_q - 1)/4$. Comparing the results of the four cases one obtains

$$\frac{\varepsilon(H_{\text{strong}})}{\varepsilon(H=0)} = \begin{cases} 1/2 & \text{for } K_0 > 0, \\ 1 & \text{for } K_0 < 0. \end{cases} \quad (21)$$

In Table 3 the observed quadrupole shift ε is given together with the applied

Table 3

The observed quadrupole shift $|\varepsilon|$ of the excited state levels of ⁵⁷Fe in FePO₄ as a function of the applied magnetic field H ($T = 4.2^\circ\text{K}$)

H (kOe)	0	10	20	30	40	50
$ \varepsilon $ (mm/s)	0.131	0.129	0.127	0.122	0.097	0.088

magnetic field H . If H increases, ε decreases. This behaviour indicates, according to equation (21), a positive anisotropy constant K_0 . The symmetry axis $\mathbf{e}$ is, therefore, an easy direction.

Appendix B

Line broadenings

The spectra displayed in Fig. 3 indicate a H -dependence of the line widths. This line broadening has at least two reasons.

1. The magnetic field responsible for the hyperfine interaction is the vector sum of the internal field and the applied field H . Due to the polycrystalline nature of the absorber the directions of the internal fields scatter, and so does the vector sum. This results in a continuous distribution of the magnetic hyperfine splitting.

2. The applied field $\mathbf{H}$ forces the sublattice magnetizations off the easy direction and causes a broad distribution of the angle ϑ_A between the magnetic hyperfine field and the symmetry axis $\mathbf{q}$ of the electric potential. According to (20) the spread of ϑ_A results in a line broadening due to electric quadrupole splitting.

In the following we consider only the more important case (1) of magnetic line broadening. The position of a Mössbauer line depends on the absolute value of the hyperfine field. Equation (13) and Fig. 1 yield for the two sublattices

$$H_a = H_{\text{int}} - H \cos \vartheta, \quad H_b = H_{\text{int}} + H \cos \vartheta. \quad (22)$$

Terms of the order $H \propto$ and H^2/H_{int} have been omitted. Due to (22) the hyperfine structure line No. i is split into two lines if the external field H is switched on. The distance between them,

$$2 \delta_i = 2 \left| \mu_e \frac{m_e}{j_e} - \mu_g \frac{m_g}{j_g} \right| H \cos \vartheta, \quad (23)$$

depends on the magnetic quantum numbers m_e, m_g , the spins j_e, j_g , and the magnetic moments μ_e, μ_g of the ^{57}Fe -nucleus in the excited and the ground state. The polycrystalline nature of the absorber leads to a distribution of $\cos \vartheta \sim \delta_i$, and, consequently, to a line broadening instead of a splitting. According to (22) the centre of the line is independent of H . It will be shown that the line broadening can be characterized by the second moment of δ_i

$$\langle \delta^2 \rangle_i \equiv \frac{\delta_i^2 I_i(\cos \vartheta)}{I_i(\cos \vartheta)}. \quad (24)$$

$I_i(\cos \vartheta)$ are the line intensities listed in Table 1. From (23) and (24) one easily obtains

$$\langle \delta^2 \rangle_i = 2 A_{ab} K_0 \left(\mu_e \frac{m_e}{j_e} - \mu_g \frac{m_g}{j_g} \right)^2 D_i \left(\frac{H}{\sqrt{2} K_0 A_{ab}} \right), \quad (25)$$

$$D_i(x) \equiv \begin{cases} \frac{2 f(x) - \frac{g(x)}{4}}{1 + f(x)} x^2 & \text{for } i = 1, 3, 4, 6, \\ \frac{\frac{g(x)}{4}}{1 - f(x)} x^2 & \text{for } i = 2, 5. \end{cases}$$

$f(x)$ and $g(x)$ were defined in (11) and (12).

In order to connect $\langle \delta^2 \rangle_i$ with the observed line width we consider the second moment of the Doppler velocity v under a hyperfine structure line. Be $F_i(v)$ the normalized line shape function ($\int F_i(v) dv = 1$) if no magnetic field is applied. Then, with a finite H and for thin absorbers, the shape function can be written

$$F_i(v, H) = \left\langle F_i \left(v - \delta_i \frac{c}{E_\gamma} \right) \right\rangle_i, \quad (26)$$

where E_γ is the gamma ray energy. $\langle \dots \rangle$ indicates the same average process as used in equation (24), i.e., with $I_i(\cos \vartheta)$ as weight factor. The second moment of v under line No. i is defined by

$$\{v^2\}_{H,i} \equiv \int v^2 F_i(v, H) dv = \left\langle \int v^2 F_i \left(v - \delta_i \frac{c}{E_\gamma} \right) dv \right\rangle_i. \quad (27)$$

The argument of F_i at the right hand side can be replaced by a new variable w .

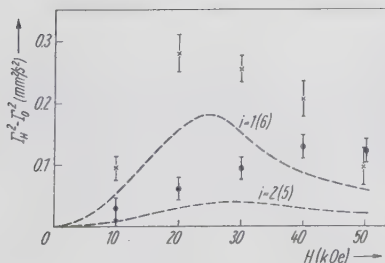


Fig. 5. The observed line broadening $[\Gamma_i^2(H) - \Gamma_i^2(0)]$ in an external magnetic field H at 4.2° K ($\times$: $i = 1(6)$, $\bullet$: $i = 2(5)$). The theoretical curves are calculated from equation (29) for magnetic line broadening only (using $K_0 = 4.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^2$) and under the assumption of Gaussian line shape

Then, $dv = dw$ and $v^2 = w^2 + 2wc\delta_i/E_\gamma + (\delta_i c/E_\gamma)^2$. The w^2 -term yields $\{v^2\}_{H=0,i}$, the linear δ_i -term vanishes because of equation (22), and the δ_i^2 -term leads to $\langle\delta^2\rangle_i$. Thus

$$\{v^2\}_{H,i} - \{v^2\}_{H=0,i} = \langle\delta^2\rangle_i \left(\frac{c}{E_\gamma}\right)^2. \quad (28)$$

In many cases the observed line shapes can be fitted by Gaussians. Under these circumstances equation (28) may be simplified

$$\Gamma_i^2(H) - \Gamma_i^2(0) = 8(\ln 2) \left(\frac{c}{E_\gamma}\right)^2 \langle\delta^2\rangle_i. \quad (29)$$

$\Gamma_i(H)$ is the full width at half maximum of line No. i in an external magnetic field H .

The observed line broadening $[\Gamma_i^2(H) - \Gamma_i^2(0)]$ is shown in Fig. 5. The solid curves were calculated from (25) and (29). They give only the magnetic line broadening. The difference between these curves and the data points indicates the presence of electric quadrupole broadening.

References

- [1] T. NAGAMIYA, K. YOSIDA, and R. KUBO, *Adv. Phys.* **4**, 1 (1955).
- [2] W. BRUCKNER, W. FUCHS, and G. RITTER, *Phys. Letters (Netherlands)* **26A**, 32 (1967).
- [3] L. A. WELO, *Phil. Mag.* **6**, 481 (1928).
- [4] L. NÉEL, *Ann. Phys. (France)* **18**, 5 (1932); **5**, 232 (1936).
- [5] E. C. SHAFER, N. W. SHAFER, and R. ROY, *Z. Krist.* **108**, 263 (1956).
- [6] A. H. MORRISH, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, 1965 (p. 447).
- [7] R. E. WATSON and A. J. FREEMAN, *Phys. Rev.* **123**, 2027 (1961).
- [8] H. WEGENER, *Der Mössbauereffekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie*, BI-Hochschultaschenbuch 2/2a, Mannheim 1965.
- [9] G. LANG, *Nuclear Instrum. and Methods* **24**, 425 (1963).
- [10] S. MARGULIES and J. R. EHRLMAN, *Nuclear Instrum. and Methods* **12**, 131 (1961).
- [11] W. KERLER and W. NEUWIRTH, *Z. Phys.* **167**, 176 (1962).
- [12] F. VAN DER WOUDE, Thesis, Groningen 1966.

(Received July 8, 1968)

THE DETERMINATION OF MATERIAL CONSTANTS IN ANTIFERROMAGNETIC SUBSTANCES BY MEANS OF THE MÖSSBAUER EFFECT

V. BECKMANN, G. RITTER, H. SPIERING and H. WEGENER

Physikalisches Institut der Universität Erlangen — 8520 Erlangen, G.F.R.

In antiferromagnetic substances the directions of the sublattice magnetizations depend on the anisotropy energy, the exchange energy, and the applied external magnetic field. The anisotropy constant can be determined from the rotation of the sublattice spins when the external magnetic field is switched on. An appreciable spin rotation occurs only if the field is comparable with the geometrical mean of the anisotropy field and the exchange field. This geometrical mean is of the order of 10^5 Oe. Since superconducting magnets are available the measurement of antiferromagnetic anisotropy constants can readily be performed.

We have investigated polycrystalline probes of calcined FePO_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnFe_2O_4 , and FeSn_2 at 4.2 K and in an external magnetic field $H \leq 55$ kOe. We consider a uniaxial antiferromagnetic crystal in an external magnetic field $\mathbf{H}$. The symmetry axis of the crystal will be represented by a unit vector $\mathbf{e}$. In the simplest case an antiferromagnet consists of two atomic spin lattices a and b containing equal numbers of equivalent magnetic atoms. The sum over the spins of one sublattice is proportional to the sublattice magnetization $\mathbf{M}_{a,b} = M_0 \mathbf{m}_{a,b}$ where $\mathbf{m}_{a,b}$ is the corresponding unit vector and $M_0 = g\mu_{\text{Bohr}} S \cdot N/2$ (S : atomic spin, N : number of magnetic atoms per unit volume). Since the experiments presented in this paper were performed at $T = 4.2$ K $\ll T_{\text{Néel}}$, we ignore the finite temperature and assume $T = 0$ labelled by the subscript "0". The small change ($< 2\%$) of M_0 caused by the external magnetic field at 4.2 K can be neglected in the cases under consideration. If we drop unessential constants, the phenomenological spin Hamiltonian of the system can be written as:

$$\mathcal{H}_{T=0} = A_{ab} M_0^2 \mathbf{m}_a \cdot \mathbf{m}_b - \frac{K_0}{2} [(\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_a)^2 + (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m}_b)^2 + \dots] - M_0 \mathbf{H} \cdot (\mathbf{m}_a + \mathbf{m}_b)$$

The first term represents the exchange energy of the two sublattices. A_{ab} is proportional to an exchange integral. As long as no external magnetic field is applied, $\mathbf{M}_a$ and $\mathbf{M}_b$ are aligned along the easy direction which coincides with the crystal axis $\mathbf{e}$. The alignment is caused by the anisotropy energy proportional to the anisotropy constant K_0 . The last term in $\mathcal{H}_0$ is the

interaction of the sublattice magnetization $\mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b$ with the applied magnetic field $\mathbf{H}$.

The task is, now, to determine the material constants A_{ab} and K_0 by means of the Mössbauer effect. In some cases this seems to be possible.

In order to calculate the directions of $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ one has to minimize the energy $\mathcal{H}_0$ of the system, i.e.

$$\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \mathbf{m}_{a,b}} = 0 \implies \mathbf{m}_{a,b} = \mathbf{m}_{a,b}(A_{ab}, K_0, \mathbf{H})$$

For details cf. Ref. [1]. These equations enable us to express $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ in terms of the material constants A_{ab} and K_0 and of the applied field $\mathbf{H}$. The next step is to measure $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$. After $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ have been determined by observation, the constants A_{ab} and K_0 can be calculated using the theoretical formulas given above, particularly, if a set of measurements with different $\mathbf{H}$ -values has been performed.

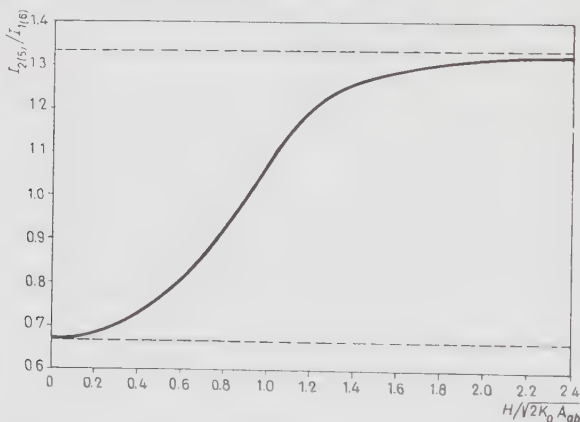


Fig. 1. The intensity ratio $I_{2(5)}/I_{1(6)}$ of the Mössbauer lines No. 2 and No. 1 (or No. 5 and No. 6) as a function of $H/\sqrt{2}A_{ab}K_0}$. H is the applied magnetic field, K_0 is the anisotropy constant at $T = 0$ K, and A_{ab} is proportional to the exchange integral. For the determination of A_{ab} cf. Ref. [1]

If the sublattices contain Mössbauer atoms, $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ can be measured. This is obvious because $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ are antiparallel to the magnetic hyperfine fields acting on the nuclei. These fields determine the positions as well as the intensity ratios of the Mössbauer lines.

The $\mathbf{H}$ -values are limited by the experimental setup, of course. In our case $H \leq 55$ kOe. This permits to distinguish several cases depending on whether the magnetic energy can or cannot compete with the different other terms in $\mathcal{H}_0$. We consider some examples.

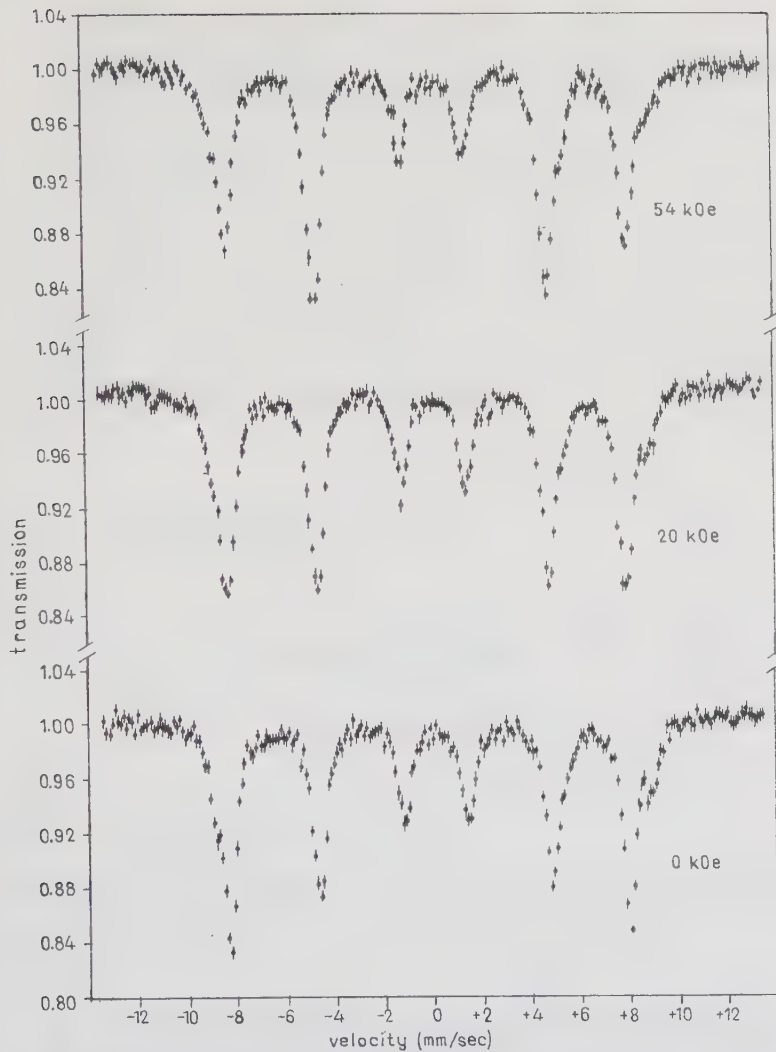


Fig. 2. Mössbauer spectra of polycrystalline calcined FePO_4 at 4.2 K . The external magnetic field $\mathbf{H}$ is parallel to the γ -propagation direction $\mathbf{k}_\gamma$

Without an applied field $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ point in opposite directions and are aligned along the easy direction $\mathbf{e}$. We assume the Mössbauer absorber to be a polycrystalline powder, which is normally the case. Then, the directions of $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ are randomly distributed, and so are the magnetic hyperfine fields. This leads for ^{57}Fe to the well known 6-line-pattern with the intensity ratios 3 : 2 : 1. Now let us switch on the magnetic field $\mathbf{H}$. For most antiferromagnets the exchange energy is much larger than the anisotropy energy. Then a region of magnetic field values $\mathbf{H}$ exists such that the $\mathbf{H}$ -term outnumbers the K_0 -term, but not the A_{ab} -term. In this region $\mathbf{m}_a$ and $\mathbf{m}_b$ are still approximately antiparallel, except for a small canting angle. They lie about perpendicular to $\mathbf{H}$, independent of the orientation of the crystal axis $\mathbf{e}$. This behaviour is typical for antiferromagnetic spin structures. The Mössbauer radiation in the direction of $\mathbf{H}$ consists again of 6 lines, but with the intensity ratios 3 : 4 : 1. Therefore, the intensity ratio of the lines No. 2 to No. 1 (or No. 5 to No. 6 resp.) increases from 2/3 to 4/3 with increasing magnetic field. Figure 1 shows the calculated intensity ratio as a function of $H/\sqrt{2A_{ab}K_0}$. A measurement of the intensity ratio yields, obviously, the product $K_0 \cdot A_{cb}$.

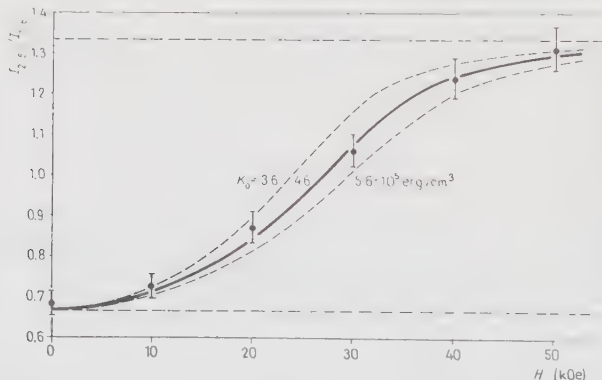


Fig. 3. The experimental values of the intensity ratio $I_{2(s)}/I_{1(6)}$ of the Mössbauer lines as a function of the external magnetic field H ($T = 4.2$ K). The theoretical curves are calculated for the parameter $K_0 = 3.6 \cdot 10^5, 4.6 \cdot 10^5$ (best fit), and $5.6 \cdot 10^5$ erg/cm 3

As an example, consider the Mössbauer spectrum of calcined FePO_4 which is uniaxial and antiferromagnetic below 25 K [2]. Figure 2 shows some spectra observed along the direction of the applied field. Going from no field to 54 kOe the intensities change, indeed. The observed intensity ratios are plotted versus H in Fig. 3. They follow the predicted curve if a K_0 -value of $+4.6 \cdot 10^5$ erg/cm 3 is assumed. The exchange integral A_{ab} is known from other experiments which will not be discussed here (cf. Ref. [1]).

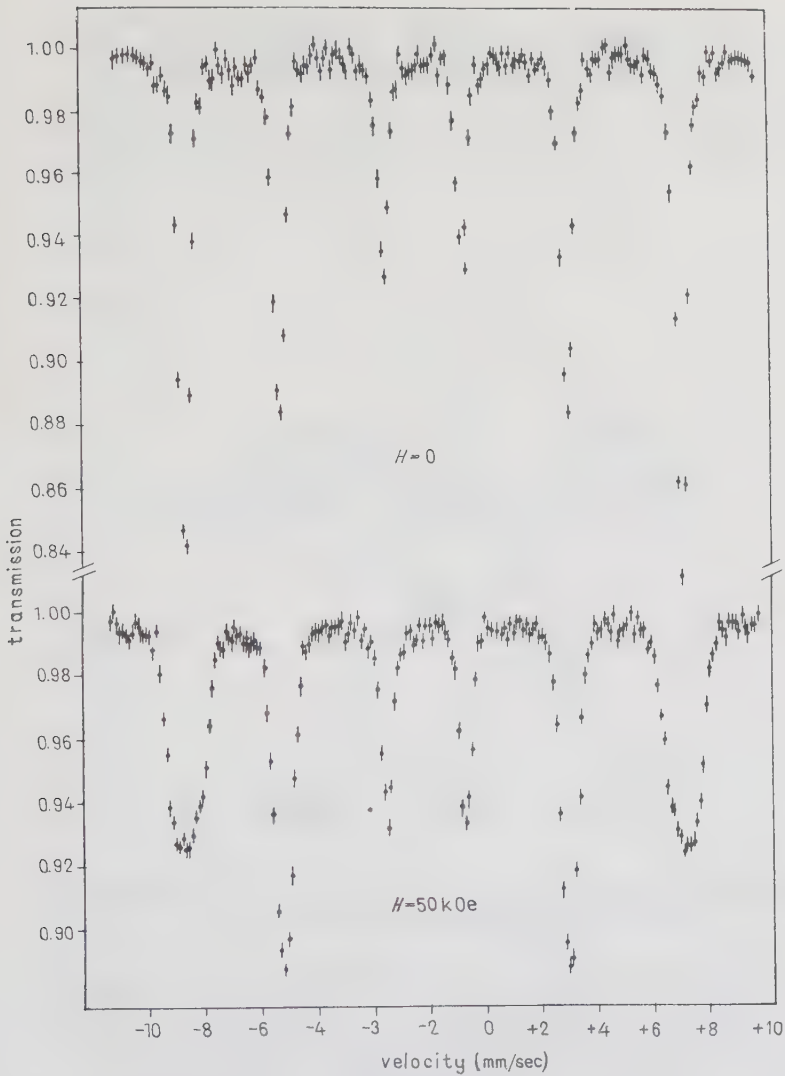


Fig. 4. Mössbauer spectra of polycrystalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at 4.2 K. ($H \parallel k_y$)

As a second example we have investigated antiferromagnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. In this case the relevant quantity $H/\sqrt{2A_{ab} \cdot K_0}$ is quite small, even for the largest applied H of 55 kOe. Going from zero field to 50 kOe the intensity ratio changes from 2/3 to only 0.79. The two spectra are shown in Fig. 4. Besides the small intensity change, a drastical change of the line shape occurs. This is a consequence of the fact that the effective hyperfine fields are the vector sum of the internal magnetic fields antiparallel to the sublattice

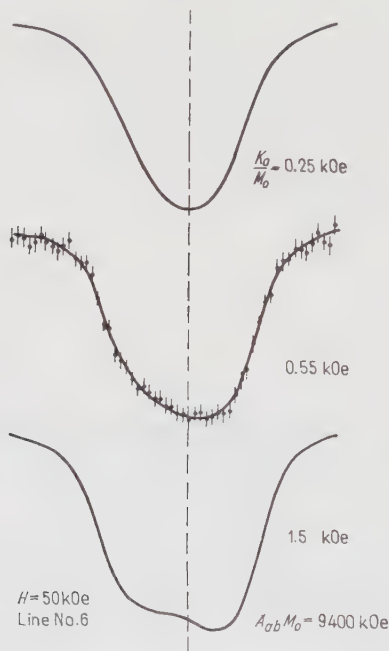


Fig. 5. The calculated line shape of line No. 6 in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a function of K_0/M_0 for an external magnetic field of 50 kOe. The experimental points (at 4.2 K) are given for comparison. For the determination of $A_{ab}M_0$ cf. Ref. [1]

magnetizations and the external magnetic field $\mathbf{H}$. The vector sum yields a correlation between the magnitudes of the effective hyperfine fields and their directions. The latter determine the line intensities. Consequently, a correlation exists between the position of the lines and their intensities, a correlation which is reflected in the line shape, and which depends, of course, on the material constants of the spin Hamiltonian. Figure 5 exhibits the predicted shapes of the line No. 6 for different anisotropy constants. Only the curve calculated for $K_0/M_0 = 0.55$ kOe is compatible with the observed

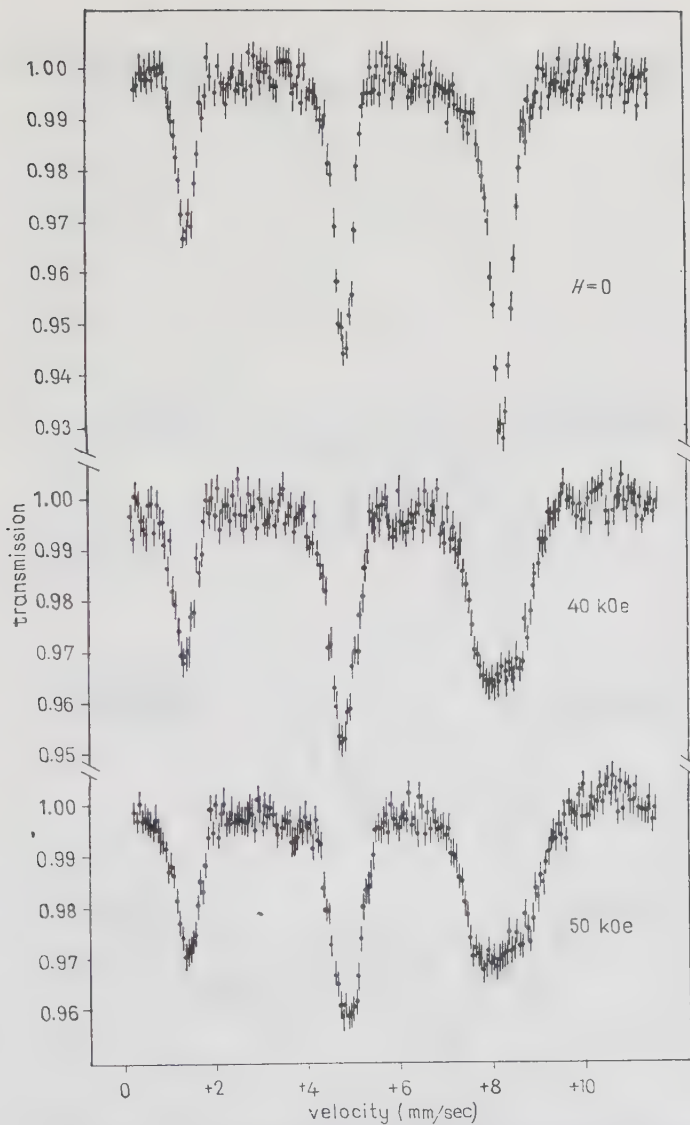


Fig. 6. Mössbauer spectra of polycrystalline ZnFe_2O_4 at 4.2 K. ($H \parallel k_\gamma$) Only lines No. 4, 5 and 6 are shown

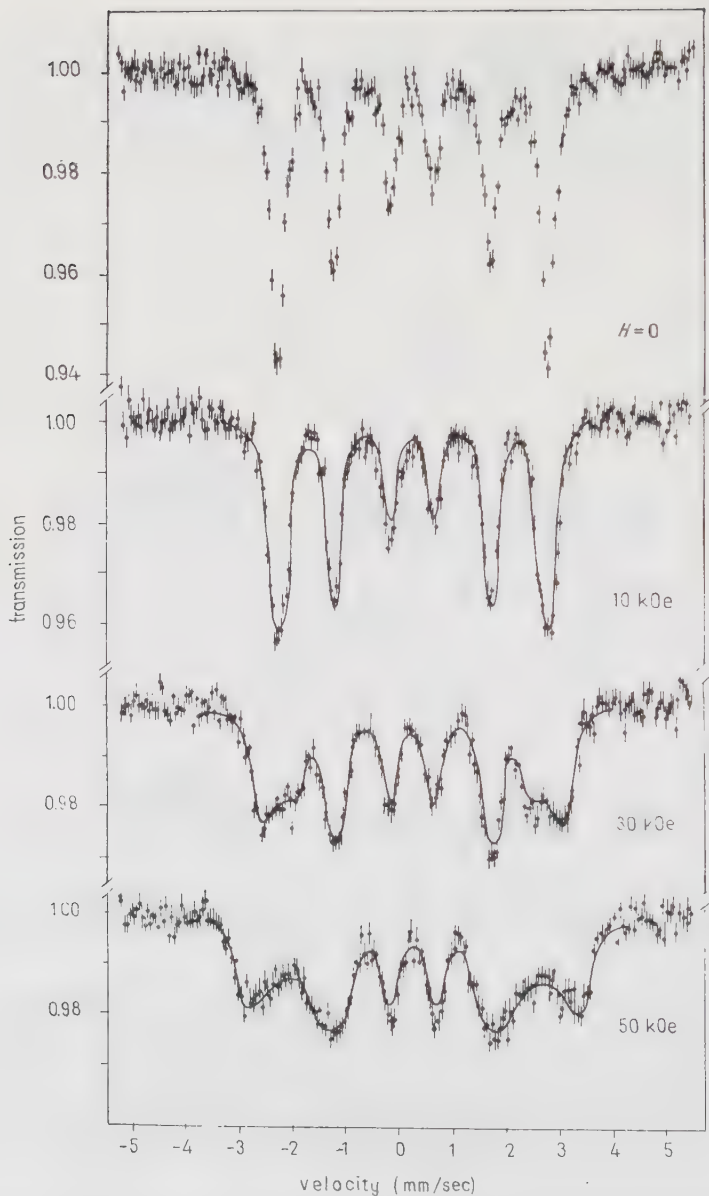


Fig. 7. Mössbauer spectra of polycrystalline FeSn_2 at 4.2 K . ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{k}_\gamma$) The solid curves give the theoretical prediction under the assumption that the applied magnetic field is added to a randomly distributed internal field of 156 kOe

line shape. Using the measured intensity ratio and the observed line shape, the best value of K_0 for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is $K_0 = +(4.5 \pm 1) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

A third example is antiferromagnetic ZnFe_2O_4 . This material has such a large anisotropy energy that the intensity ratio does not change within the experimental error, while the field increases from 0 to 50 kOe. This can be seen in Fig. 6. The exchange energy, on the other hand, is low enough so that the applied field causes an observable canting angle between the two sublattice magnetizations. This canting is, again, reflected in the line shape of the outer lines. This line shape can be fitted to our simple model of an antiferromagnet. In this case, however, no quantitative analysis will be given because there is some indication from other experiments that ZnFe_2O_4 cannot be treated in terms of a simple two-sublattice-model.

In order to complete the discussion, we consider as example No. 4 the antiferromagnetism of FeSn_2 . In this intermetallic compound the material constants A_{cb} and K_0 are so large that with 50 kOe neither a canting nor a rotation of the sublattice magnetizations was observed. Figure 7 shows the spectra. The solid curve is the theoretical prediction with the assumption that the applied field is added to a randomly distributed internal field of 156 kOe.

These examples show how the Mössbauer effect can be used as a tool to investigate the properties of antiferromagnetic substances if the magnetic energies are large enough to compete with the other terms of the atomic spin Hamiltonian.

REFERENCES

- [1] V. Beckmann, W. Bruckner, W. Fuchs, G. Ritter and H. Wegener, *Phys. stat. sol.* **29**, 781 (1968).
- [2] W. Bruckner, W. Fuchs and G. Ritter, *Phys. Letters (Netherlands)*, **26A**, 32 (1967)

(II) Relaxationserscheinungen in den Mössbauerspektren magnetisierter paramagnetischer Substanzen.

Einleitung

Relaxationserscheinungen im Mössbauerspektrum lassen sich beobachten, wenn die Hüllenspinkorrelationszeiten vergleichbar sind mit der Zeit für eine Larmorpräzession des Kernspins. (vgl. II, 1, Seite 33-34). Abbildung 1 zeigt, wo man den Mössbauereffekt zur Untersuchung solcher Relaxationserscheinungen im Vergleich zu anderen Techniken einzuordnen hat.

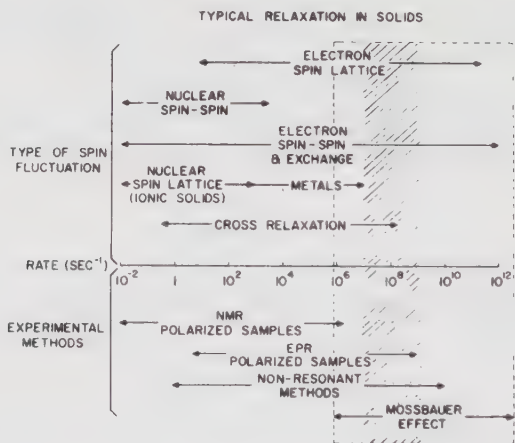


Abb.1: Zeitbereiche für verschiedene Relaxationsmechanismen und für die zur Untersuchung verwendeten experimentellen Verfahren. [1]

Speziell beim ^{57}Fe treten Relaxationserscheinungen im Mössbauerspektrum auf für Hüllenspinkorrelationszeiten zwischen etwa 10^{-7} sec und 10^{-9} sec (schraffierter Bereich in der Abb.1). In magnetisch geordneten Eisenverbindungen (mit Ordnungstemperaturen $\geq 1^\circ\text{K}$) führen die starken Spinaustauschkräfte zu so schnellen Hüllenspinfluktuationen, daß das Mössbauerspektrum

durch den Zeitmittelwert des fluktuierenden HfS-Feldes bestimmt wird. Auch in den meisten paramagnetischen Eisenverbindungen sind die Hüllenspinfluktuationen (z.B. infolge Spin-Spin- oder Spin-Gitter-Relaxation) so schnell, daß man im Mössbauerspektrum den Zeitmittelwert des Magnetfeldes am Kernort beobachtet.

Beim paramagnetischen Eisenammoniumalaun $\text{Fe}^{3+}\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ kann die Spin-Gitter-Relaxation bei $4,2^\circ\text{K}$ vernachlässigt werden. Die durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftretende Spin-Spin-Relaxation führt wegen der großen Abstände der paramagnetischen Fe^{3+} -Ionen zu Hüllenspinkorrelationszeiten von etwa 10^{-9} sec. Daher lassen sich beim Eisenammoniumalaun besonders bei tiefen Temperaturen Relaxationserscheinungen im Mössbauerspektrum gut untersuchen.

In (II,1) werden die Mössbauerspektren von magnetisierten, polykristallinen Alaunen diskutiert, bei denen ein Teil der paramagnetischen Fe^{3+} -Ionen durch diamagnetische Al^{3+} -Ionen ersetzt ist. Diese Alaune sind vom Typ $[\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x}]\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit $1 \geq x \geq 0,26$. Durch die "Verdünnung" mit Al^{3+} -Ionen wird mit abnehmendem x der Abstand r der Fe^{3+} -Ionen vergrößert. Damit wird wegen der $1/r^3$ -Abhängigkeit der magnetischen Dipol-Dipol-WW. die Hüllenspinkorrelationszeit zwischen etwa $2 \cdot 10^{-9}$ sec für $x = 1$ und $5 \cdot 10^{-8}$ sec für $x = 0,26$ verändert.

Beim reinen Eisenammoniumalaun ($x = 1$) kann für $T = 4,2^\circ\text{K}$ und in starken äußeren Magnetfeldern $H_a \geq 20 \text{ kG}$ das Fe^{3+} -Spinsystem durch Spinwellen nach Holstein-Primakoff beschrieben werden. H. Wegener hat in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit das Frequenzspektrum der Mössbauerstrahlung mit der durch die Hüllenspinfluktuationen erzeugten Relaxationsfunktion berechnet. In (II,2) werden die Ergebnisse dieser Rechnung im Spinwellenmodell für den reinen Eisenammoniumalaun mit den experimentellen Resultaten verglichen.

[1] H.H. Wickman in: Hyperfine Structure and Nuclear Radiations, Proceedings Asilomar Conference, August 1967, North Holland Publishing Company, Amsterdam; p.928

Relaxationsphänomene in Mössbauerspektren von magnetisierten paramagnetischen Substanzen. I



W. BRUCKNER, G. RITTER und H. WEGENER

Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 10. April 1970

Relaxation Phenomena in Mössbauer Spectra of Magnetized Paramagnetic Substances. I



The Fe^{3+} -spin in alums of type $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ interacts (i) with the crystal lattice via LS -coupling, and (ii) with the spins of the adjacent Fe^{3+} -ions via magnetic dipole-dipole interaction. These interactions lead to a time fluctuation of the spin direction, characterized by correlation times τ_c and τ'_c of increasing order. The times may be deduced from the ^{57}Fe -Mössbauer spectra of the alums, τ_c from the width, and $\tau'_c \approx \tau_c$ from the position of the hyperfine structure lines. The theoretical interpretation of the Mössbauer spectra is relatively simple, when (i) the spin-lattice interaction gets frozen in, and (ii) a strong applied magnetic field H_a decouples the spins of the Fe^{3+} -ion and the ^{57}Fe -nucleus. The spectra were taken, therefore, at 4.2 °K and $8 \text{ kOe} \leq H_a \leq 54 \text{ kOe}$. According to the $1/r^3$ -dependence of the magnetic dipole-dipole interaction τ_c should be related to x , the Fe-concentration, $\tau_c \cdot x \approx \tau_0 = \text{const.}$ For $x \geq 0.5$ our experimental results are in agreement with this rule when $\tau_0 = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-9} \text{ s}$. For an alum with $x = 0.26$, however, the observed spectra cannot be explained in terms of temporal spin fluctuations, at least not in the framework of the models which are available now. Here, presumably, the electron spins of adjacent Fe^{3+} -ions are coupled to more or less isolated and, consequently, relatively stationary spin clusters of various sizes, leading to many time independent internal magnetic fields. A treatment of this proposal is in preparation.

Einleitung

In paramagnetischen Eisenverbindungen wird das Magnetfeld am Kernort hauptsächlich von den ungepaarten Elektronen der $3d$ -Schale durch Core-Polarisation erzeugt¹, es unterliegt daher den gleichen zeitlichen Schwankungen wie der Hüllenspin. Ein Maß für diese Schwankungen ist die Hüllenspinkorrelationszeit τ_c . Wenn τ_c vergleichbar ist mit der Kernspinpräzessionszeit, sind Form, Lage und Breite der magnetischen Hyperfeinstrukturlinien besonders stark von den Fluktuationen des inneren Feldes abhängig. Die Hüllenspinkorrelationszeit kann dann aus dem Mössbauerspektrum entnommen werden.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Mössbaueruntersuchungen an paramagnetischen Alaunen der Zusammensetzung $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot$

1 Watson, R. E., Freeman, A. J.: Phys. Rev. **123**, 2027 (1961).

$12\text{H}_2\text{O}$ mit Fe-Gehalten von 50 und 26 Atomprozent der Metallionen. Der Spin eines Fe-Ions steht in Wechselwirkung mit den Spins der anderen paramagnetischen Ionen und mit dem Kristallgitter. Nach Campbell und De Benedetti² kann die Spin-Gitter-Wechselwirkung des annähernd kugelsymmetrischen Fe^{3+} -Ions bei tiefen Temperaturen ($T \approx 4,2^\circ\text{K}$) vernachlässigt werden. Die mathematische Auswertung der Mössbauerspektren ist verhältnismäßig einfach, wenn ein starkes äußeres Magnetfeld H_a den Kernspin vom Hüllenspin und den Hüllenspin vom elektrischen Kristallfeld entkoppelt. Die Spektren wurden deshalb in Feldern $H_a \geq 8 \text{ kOe}$ aufgenommen. In diesem Fall sind für die zeitlichen Fluktuationen des Hüllenspins nur die Wechselwirkungen mit den anderen paramagnetischen Ionen verantwortlich. Ersetzt man die paramagnetischen Ionen des Kristalls teilweise durch diamagnetische, so kann man die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen verringern und dadurch die Spinkorrelationszeit verlängern.

Im paramagnetischen Salz Eisenammoniumalaun $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ lassen sich die Fe^{3+} -Ionen gut durch diamagnetische Al^{3+} -Ionen ersetzen, denn Eisenammoniumalaun und Aluminiumammoniumalaun haben die gleiche Kristallstruktur und ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich nach Lipson und Beevers³ um weniger als 1%.

Messungen am reinen $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei tiefen Temperaturen und in starken äußeren Magnetfeldern wurden von Obenshain et al.⁴ und Bruckner et al.⁵ durchgeführt. In dieser Arbeit soll untersucht werden, in welcher Weise sich τ_c ändert, wenn man die Spin-Spin-Wechselwirkung durch Substitution von Fe^{3+} -Ionen durch diamagnetische Al^{3+} -Ionen abschwächt.

Zur theoretischen Behandlung der hier beobachteten charakteristischen Mössbauerspektren wurden von mehreren Autoren verschiedene Modellvorstellungen entwickelt. Eine Zusammenfassung findet man z.B. bei Wickmann und Wertheim⁶ oder Wegener und Ritter⁷. Zur Analyse unserer Meßresultate wollen wir die Rechnungen von Wegener⁸ und van der Woude⁹ verwenden.

2 Campbell, L. E., DeBenedetti, S.: Phys. Rev. **167**, 556 (1968).

3 Lipson, H., Beevers, C. A.: Proc. Roy. Soc. (London) **148**, 664 (1935).

4 Obenshain, F. E., Roberts, L. D., Coleman, C. F., Forester, D. W., Thomson, J. O.: Phys. Rev. Letters **14**, 365 (1965).

5 Bruckner, W., Ritter, G., Wegener, H.: Z. Physik **200**, 421 (1967).

6 Wickman, H. H., Wertheim, G. K.: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, edit. by V. I. Goldanskii and R. H. Herber. New York-London: Academic Press 1968.

7 Wegener, H., Ritter, G.: Z. Angew. Physik **24**, 270 (1968).

8 Wegener, H.: Z. Physik **186**, 498 (1965).

9 Van der Woude, F.: Thesis, Groningen (1966).

Experimentelles und Meßergebnisse

Die Meßanordnung bestand aus einer konventionellen Mössbauerapparatur und einem Heliumkryostaten mit supraleitender Spule. Sie ist in¹⁰ ausführlich beschrieben. Am Ort des Resonanzabsorbers konnten bei einer Temperatur von 4,2 °K Magnetfelder bis zu 54 kOe senkrecht zur Absorberebene erzeugt werden. Die Feldhomogenität war über den gesamten Absorber besser als 2%, das Magnetfeld am Ort der Quelle blieb immer kleiner als 1 kOe.

Die Resonanzabsorber bestanden aus polykristallinem Pulver von $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, das zu Tabletten von 20 mm Durchmesser gepreßt und zwischen zwei Berylliumscheiben gehalten wurde. Die beiden für die folgenden Messungen benutzten Absorber hatten einen Eisengehalt $x=0,50 \pm 0,05$ bzw. $x=0,26 \pm 0,05$ mit einer Flächenbelegung von 20 mg/cm² natürlichem Eisen.* Um den Verlust von Kristallwasser zu verhindern, wurden die Absorber unmittelbar nach der Herstellung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt und auch zwischen den einzelnen Messungen nicht über diese Temperatur erwärmt.

Die verwendete γ -Quelle, 27 mCi ⁵⁷Co in Kupfer, ergibt mit einem $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Absorber der Flächenbelegung 0,05 mg/cm² ⁵⁷Fe eine Halbwertsbreite der Absorptionslinie von 0,40 mm/s.

1. Absorber mit 50 Atomprozent Eisen

Mit diesem Absorber wurden acht Mössbauerspektren bei äußeren Magnetfeldern zwischen 8 und 54 kOe gemessen. Jedes Spektrum besteht aus vier Hyperfeinstrukturlinien, einem äußeren und einem inneren Paar. Der Abstand der äußeren Linien nimmt bei Erniedrigung des von außen angelegten Feldes H_a weniger stark ab als die Magnetisierung. Mit abnehmender Magnetisierung verbreitern sich die äußeren Linien stark, die inneren kaum. Fig. 1 zeigt vier der gemessenen Spektren. Sie sind den Spektren des reinen Eisenammoniumalauns aus⁵ sehr ähnlich.

Für die Auswertung wurden die gemessenen Spektren mit einer Rechenmaschine (PDP 7) gefittet unter der Annahme, daß sich jedes Spektrum aus vier Lorentzkurven zusammensetzt.** Der Fit liefert Lage, Breite und Höhe der vier Linien (Tabelle). Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die entsprechenden Werte für den reinen Eisenammoniumalaun angegeben, die man erhält, wenn man die in⁵ gemessenen Spektren mit dem gleichen Fitprogramm auswertet. Dabei ist zu beachten, daß die

* Für die Herstellung der Absorber und die Analyse des Eisengehaltes danken wir Herrn Dr. M. Scheidel vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

** Für die Überlassung des Fitprogramms danken wir Herrn Dr. D. Seyboth.

10 Bruckner, W.: Diplomarbeit, Erlangen (1966).

Tabelle. Meßwerte für die Alaune $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $x=1$ und $x=0,5$ bei $T=4,2^\circ\text{K}$. Der Index a bzw. i kennzeichnet das äußere bzw. innere Linienpaar

$x=0,5$						$x=1$					
H_a kOe	M/M_0	ΔV_a mm/s	ΔV_i mm/s	Γ_a mm/s	Γ_i mm/s	H_a kOe	M/M_0	ΔV_a mm/s	ΔV_i mm/s	Γ_a mm/s	Γ_i mm/s
8	0,285	10,44 $\pm 0,42$	0,831 $\pm 0,085$	11,03 $\pm 3,70$	1,16 $\pm 0,16$	12	0,410	10,86 $\pm 2,25$	1,224 $\pm 0,274$	(5,73)	0,87 $\pm 0,70$
12	0,410	11,50 $\pm 0,26$	1,156 $\pm 0,042$	8,38 $\pm 1,00$	1,06 $\pm 0,20$	18	0,563	12,03 $\pm 0,16$	1,593 $\pm 0,029$	3,75 $\pm 0,60$	0,69 $\pm 0,10$
18	0,563	12,91 $\pm 0,13$	1,570 $\pm 0,036$	5,88 $\pm 0,55$	1,13 $\pm 0,08$	24	0,675	13,33 $\pm 0,08$	1,941 $\pm 0,018$	2,50 $\pm 0,25$	0,47 $\pm 0,08$
24	0,675	13,89 $\pm 0,09$	1,878 $\pm 0,029$	4,13 $\pm 0,40$	0,98 $\pm 0,07$	27,3	0,725	13,85 $\pm 0,07$	2,085 $\pm 0,017$	1,95 $\pm 0,17$	0,39 $\pm 0,07$
30	0,757	14,73 $\pm 0,06$	2,127 $\pm 0,027$	2,85 $\pm 0,20$	0,82 $\pm 0,09$	35,3	0,81	14,82 $\pm 0,04$	2,299 $\pm 0,017$	1,36 $\pm 0,13$	0,38 $\pm 0,05$
40	0,845	15,50 $\pm 0,04$	2,310 $\pm 0,025$	1,76 $\pm 0,10$	0,65 $\pm 0,05$	44,8	0,874	15,50 $\pm 0,03$	2,436 $\pm 0,016$	0,97 $\pm 0,06$	0,36 $\pm 0,05$
48	0,890	15,82 $\pm 0,03$	2,384 $\pm 0,027$	1,47 $\pm 0,12$	0,66 $\pm 0,06$	50	0,898	15,71 $\pm 0,03$	2,517 $\pm 0,025$	1,00 $\pm 0,09$	0,45 $\pm 0,06$
54	0,912	15,95 $\pm 0,03$	2,427 $\pm 0,023$	1,29 $\pm 0,06$	0,61 $\pm 0,04$	53	0,91	15,76 $\pm 0,02$	2,528 $\pm 0,015$	0,84 $\pm 0,05$	0,39 $\pm 0,03$

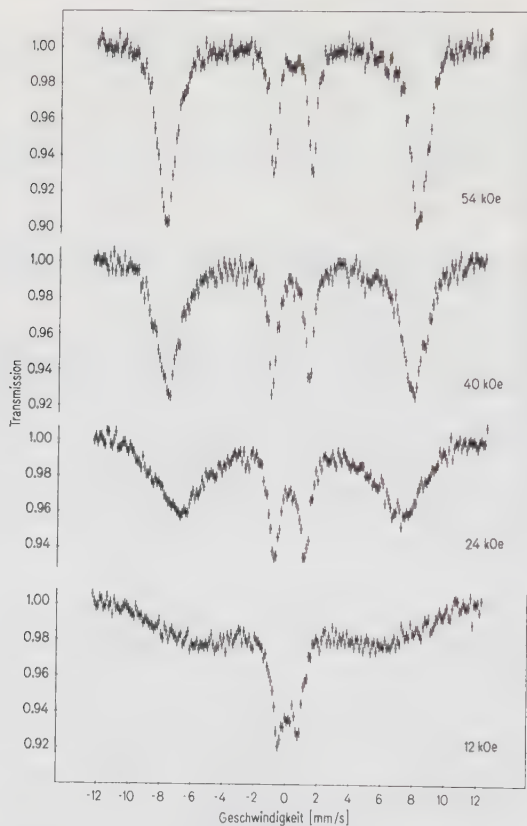


Fig. 1. Mössbauerspektren von $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $x=0,5$. Die Spektren wurden parallel zu äußeren Feldern $12 \leq H_a \leq 54$ kOe bei $T=4,2$ °K beobachtet

in⁵ verwendete Quelle mit einem $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ -Absorber mit $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ^{57}Fe nur eine Halbwertsbreite der Absorptionslinie von $0,23 \text{ mm/s}$ aufwies.

2. Absorber mit 26 Atomprozent Eisen

Mit diesem Absorber wurden ebenfalls acht Mössbauerspektren bei äußeren Feldern zwischen 8 und 54 kOe aufgenommen, vier davon zeigt Fig. 2. Sie unterscheiden sich wesentlich von denen des Absorbers

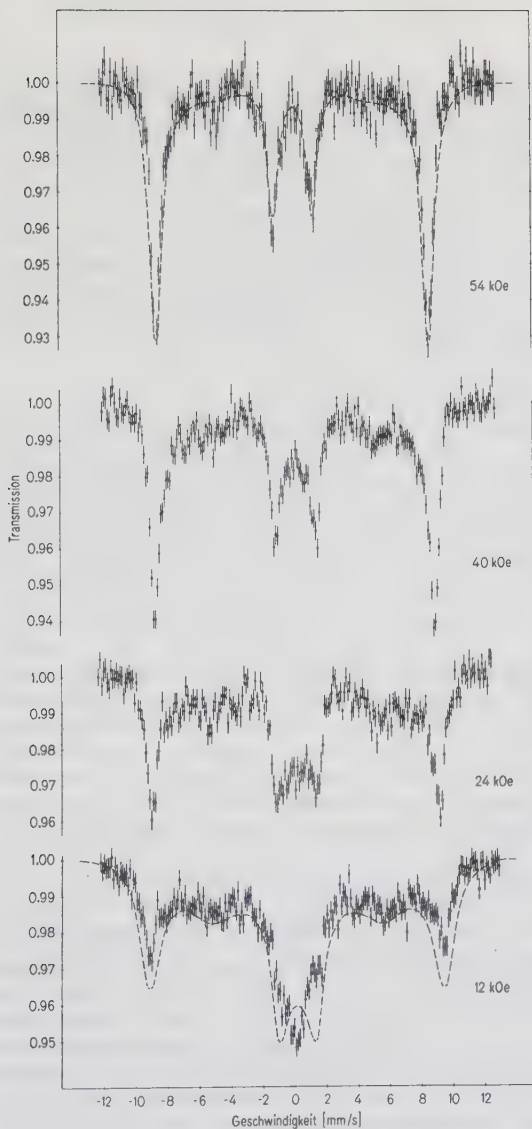


Fig. 2. Mössbauerspektren von $(\text{Fe}_x, \text{Al}_{1-x})\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit $x=0,26$. Die Spektren wurden parallel zu äußeren Feldern $12 \leq H_o \leq 54$ kOe bei $T=4,2$ °K gemessen. Zwei nach dem Spinfliptmodell⁹ mit $H_{\text{max}} = 595$ kOe, $\Gamma_0 = 0,62$ mm/s und $\tau_c = 5 \cdot 10^{-8}$ s gerechnete Spektren sind gestrichelt eingezeichnet

mit 50 Atomprozent Eisen: Zwischen je einem scharf ausgeprägten äußeren und inneren Linienpaar ist ein schwach strukturiertes Spektrum zu erkennen, dessen Intensität bei abnehmender Magnetisierung auf Kosten des äußeren Linienpaares zunimmt. Die Lagen der Außenflanken der äußeren und der inneren Linien sind nahezu unabhängig von der Magnetisierung, wenn man die Verschiebung durch das von außen angelegte Feld berücksichtigt. Die Halbwertsbreite der äußeren Linien beträgt bei $H_a = 54$ kOe etwa 0,68 mm/s. Sie nimmt mit abnehmender Magnetisierung nur wenig zu; dagegen füllt sich der Raum zwischen den inneren Linien immer mehr aus, so daß diese schließlich nicht mehr getrennt zu unterscheiden sind.

Theorie

Die Elementarzelle des paramagnetischen Salzes Eisenammoniumalaun $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ist ein Würfel mit der Kantenlänge $(12,293 \pm 0,002) \text{ \AA}$. Sie enthält vier Eisenionen auf den Plätzen $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ und $(1/2, 1/2, 0)$. Jedes Eisenion ist von einem nahezu regulären Oktaeder aus Wassermolekülen umgeben. Der Abstand zwischen zwei Eisenionen beträgt $8,65 \text{ \AA}$. Das diamagnetische Salz Aluminiumammoniumalaun $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ hat die gleiche Kristallstruktur. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt $(12,215 + 0,002) \text{ \AA}$.

Das mittlere magnetische Moment pro Eisenion folgt nach Henry¹¹ einer Brillouinfunktion mit $S=5/2$ und $g=-2$. Daraus schließt man, daß das Eisen als dreifach positiv geladenes Ion mit der Elektronenkonfiguration $KL 3s^2 3p^6 3d^5$ im Zustand $^6S_{5/2}$ auftritt. Magnetisierungsmessungen an mit Aluminium „verdünnten“ Alaunen sind uns nicht bekannt. Wir nehmen für die Analyse an, daß das mittlere magnetische Moment pro Eisenion in den verdünnten Alaunen der gleichen Brillouinfunktion folgt.

Auf das Eisenion wirken Kristallfelder trigonaler und kubischer Symmetrie. Die Kristallfeldaufspaltung ist nach Meijer¹² insgesamt nicht größer als $0,150 \text{ cm}^{-1}$ und kann in äußeren Magnetfeldern $H_a \gtrsim 8 \text{ kOe}$ gegen die magnetische Aufspaltung vernachlässigt werden.

Die Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem magnetischen Moment des Kerns läßt sich durch ein inneres Magnetfeld beschreiben, dessen Richtung parallel zum Hüllenspin ist. Ein von außen angelegtes Magnetfeld addiert sich unabgeschirmt zum inneren Feld^{1,5}. In starken äußeren Magnetfeldern $H_a \gtrsim 8 \text{ kOe}$ ist die Präzession des Hüllenspins S um H_a sehr viel schneller als die Präzession des Kernspins I um die

¹¹ Henry, W. E.: Phys. Rev. **88**, 559 (1952).

¹² Meijer, P. H. E.: Physica **17**, 899 (1951).

Resultierende aus äußerem und innerem Magnetfeld. Der Kern empfindet daher nur die Komponente von H_i , die in Richtung des äußeren Feldes (= z-Richtung) weist. Das wirksame innere Feld ist dann proportional zu S_z . Da bei unseren Messungen die in z-Richtung ausgesandten γ -Quanten beobachtet wurden, treten im Spektrum nur die vier Kern- γ -Übergänge mit $|\Delta m|=1$ mit den relativen Intensitäten 3:1:1:3 auf.

Infolge der Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ionen ändert sich S_z im Laufe der Zeit (die temperaturabhängige Spin-Gitter-Wechselwirkung kann bei 4 °K und den hier betrachteten Konzentrationen paramagnetischer Ionen vernachlässigt werden²). Als Maß für die Spinschwankungen werden — von den einzelnen Autoren auf verschiedene Weise — Hüllenspinkorrelationszeiten τ_c definiert. Sie sind um so kürzer, je stärker die Wechselwirkung des Spins mit seiner Umgebung ist und beschreiben gleichzeitig die Schwankungen des inneren Feldes, das ja immer parallel zum Hüllenspin ist.

Unter dem Einfluß eines Magnetfeldes H_i am Kernort wird die Energie eines γ -Übergangs des Kerns vom angeregten Zustand a mit der Quantenzahl m_a in den Grundzustand g mit der Quantenzahl m_g um den Betrag ΔE verschoben:

$$\Delta E = -(m_a \mu_a / j_a - m_g \mu_g / j_g) \cdot H_i = -v(m_a, m_g) \cdot H_i. \quad (1)$$

μ_a, m_a, j_a bzw. μ_g, m_g, j_g sind das magnetische Moment und die Drehimpulsquantenzahlen von a bzw. g . Aus der quantenmechanischen Unschärferelation erhält man als charakteristische Zeit, die zur Beobachtung dieser Energie notwendig ist:

$$t(m_a, m_g) = \frac{h}{v(m_a, m_g) \cdot H_i}. \quad (2)$$

Da diese Zeit von den m -Quantenzahlen abhängt, sind die Auswirkungen von zeitlichen Änderungen des inneren Feldes auf die einzelnen HfS-Linien eines Mössbauerspektrums im allgemeinen verschieden.

Für zwei Grenzfälle läßt sich das Mössbauerspektrum sofort angeben:

(1) Bei sehr schnellen Hüllenspinschwankungen $\tau_c \ll t(m_a, m_g)$ ist für die Hyperfeinstrukturaufspaltung der zeitliche Mittelwert des inneren Feldes verantwortlich. Dieses Verhalten findet man bei fast allen paramagnetischen und magnetisch geordneten Eisenverbindungen und beim metallischen Eisen.

(2) Bei sehr langsamen Hüllenspinschwankungen $\tau_c \gg t(m_a, m_g)$ besteht das Mössbauerspektrum aus einer Überlagerung von je einem magnetischen HfS-Spektrum zu jedem möglichen Wert des inneren Feldes. Die Intensitäten der einzelnen Teilspektren sind zur Wahrschein-

lichkeit des Auftretens des entsprechenden Feldwertes proportional. Derartig große Korrelationszeiten treten nur auf, wenn die Wechselwirkung des Hüllenspins mit seiner Umgebung verhältnismäßig gering ist, z. B. in magnetisch stark verdünnten Substanzen bei tiefen Temperaturen (vgl. ²).

Die hier gemessenen Spektren lassen sich keinem der beiden Grenzfälle zuordnen. Man kann sie jedoch beschreiben, wenn man annimmt, daß die Hüllenspinkorrelationszeit τ_c vergleichbar ist mit $t(m_a, m_g)$. Zur Analyse unserer Meßergebnisse wollen wir die Rechnungen von Wegener ⁸ und van der Woude ⁹ verwenden.

Wegener ⁸ betrachtet ein paramagnetisches Atom in einem Kristallgitter. Der Kristall befindet sich in einem von außen angelegten Magnetfeld H_a in z -Richtung, welches so stark ist, daß das innere Feld auf den Kern nur mit seiner z -Komponente wirkt. Wegen der Wechselwirkung mit den übrigen Gitterbausteinen — insbesondere mit den Spins der anderen paramagnetischen Atome — vollführt der Hüllenspin zeitliche Schwankungen. Wenn die Wechselwirkung des Spins mit seiner Umgebung mindestens so stark ist wie die Hyperfeinstrukturwechselwirkung zwischen der Hülle und dem magnetischen Moment des Kerns, dann ist das effektive Magnetfeld am Kernort durch den quantenmechanischen Erwartungswert $\langle A, t | S_z | A, t \rangle$ der z -Komponente des Hüllenspins bestimmt, gebildet mit dem zeitabhängigen Zustandssymbol $|A, t\rangle$ des betrachteten Atoms A . Da dieser Erwartungswert im Laufe der Zeit alle Werte zwischen $+S$ und $-S$ durchläuft, nimmt auch das innere Feld kontinuierlich alle Werte zwischen $+H_{\max}$ und $-H_{\max}$ an.

Mit der zeitabhängigen Abweichung

$$\Delta S(t) = \langle A, t | S_z | A, t \rangle - \overline{\langle A, t | S_z | A, t \rangle} \quad (3)$$

des momentanen Erwartungswertes von seinem Mittelwert werden zwei Korrelationszeiten τ_c und τ'_c definiert:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dt \overline{\Delta S(0) \cdot \Delta S(t)} &= \overline{\Delta S(0)^2} \cdot \tau_c \\ \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \overline{\Delta S(0) \cdot \Delta S(t_1) \cdot \Delta S(t_2)} &= \overline{\Delta S(0)^3} \cdot \tau'_c \end{aligned} \quad (4)$$

Der Querstrich bedeutet die Ensemblemittelwertbildung. Für Korrelationszeiten $\tau_c \approx \tau'_c$, die nicht merklich größer als $t(m_a, m_g)$ aus (2) sind, läßt sich das Mössbauerspektrum berechnen. Man erhält sechs durch m_a und m_g charakterisierte Linien mit Lorentzform. Sie zeigen eine anomale Verschiebung δ aus der — dem Mittelwert des inneren Feldes entsprechenden — „Normallage“ sowie eine zusätzliche Linienverbrei-

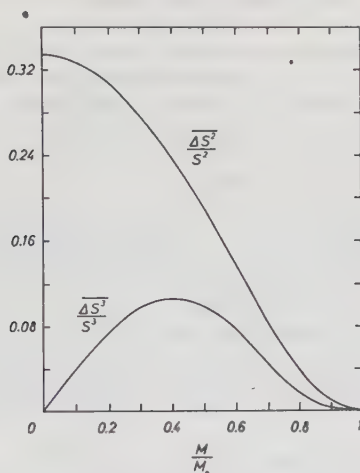


Fig. 3. Die Schwankungsgrößen $\overline{\Delta S^2}/S^2$ und $\overline{\Delta S^3}/S^3$ nach ⁷ als Funktion der Magnetisierung

terung γ (vgl. ⁷):

$$\begin{aligned}\delta &= 2v^3(m_a, m_g) \cdot \frac{\overline{\Delta S^3}}{S^3} \cdot H_{\max}^3 \cdot \tau_c'^2 / 3\hbar^2 \\ \gamma &= v^2(m_a, m_g) \cdot \frac{\overline{\Delta S^2}}{S^2} \cdot H_{\max}^2 \cdot \tau_c / \hbar.\end{aligned}\quad (5)$$

Bei gegebener Korrelationszeit τ_c bzw. τ_c' werden Linienbreite und Linienlage entscheidend bestimmt durch die Schwankungsgrößen $\overline{\Delta S^2}$ und $\overline{\Delta S^3}$. Zu ihrer Berechnung benötigt man die Wahrscheinlichkeit $w(\langle S_z \rangle)$, den Erwartungswert $\langle S_z \rangle$ vorzufinden. Macht man wie in ⁷ die Annahme, daß $w(\langle S_z \rangle)$ durch einen Boltzmannfaktor bestimmt und in $w(\langle S_z \rangle)$ folglich eine lineare Funktion der Energie ist, so erhält man $\overline{\Delta S^2}$ und $\overline{\Delta S^3}$ als Funktion der Magnetisierung (Fig. 3).

Van der Woude⁹ überträgt das stochastische Spinflipmodell von Anderson¹³ auf den Mössbauereffekt. In diesem Modell wird die Annahme gemacht, der Hüllenspin habe in einem starken äußeren Magnetfeld $2S+1$ diskrete Einstellmöglichkeiten und springe unter dem Einfluß der Wechselwirkung mit seiner Umgebung zwischen diesen hin und her. Die Spinflips sollen in unendlich kurzer Zeit erfolgen. Das innere Feld wirkt auf den Kern wieder nur mit seiner z-Komponente, die hier aber

13 Anderson, P. W.: J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).

genau $2S+1$ diskrete Werte annehmen kann. Van der Woude beschreibt die Übergänge zwischen den Hüllenspineinstellungen durch magnetische Dipolwechselwirkung, so daß sich S_z immer nur um 1 ändert.

Für das Spektrum $I(\omega)$ der γ -Strahlung ergibt sich dann:

$$I(\omega) = -\sum_r K_r \cdot \operatorname{Re}(\mathbf{W} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}). \quad (6)$$

Der Index r bezeichnet die einzelnen, von den m -Quantenzahlen des Kerns abhängigen γ -Übergänge mit den relativen Intensitäten K_r . Der für $S=5/2$ sechsdimensionale Vektor $\mathbf{W}=(s^5, s^4, s^3, s^2, s^1, 1)$ enthält als Komponenten die relativen Wahrscheinlichkeiten, die Hüllenspineinstellungen $S_z=5/2$ bis $S_z=-5/2$ vorzufinden. Dabei ist $s=\exp(\Delta E/kT)$ mit ΔE =Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Hüllenspineinstellungen. $\mathbf{1}$ ist der Vektor $(1, 1, 1, 1, 1, 1)$ und $\mathbf{A}$ die Matrix:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & 5\Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5s\Omega & a_{22} & 8\Omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8s\Omega & a_{33} & 9\Omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 9s\Omega & a_{44} & 8\Omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8s\Omega & a_{55} & 5\Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5s\Omega & a_{66} \end{pmatrix} \quad (7)$$

mit den Diagonalelementen:

$$\begin{aligned} a_{11} &= i(\omega_1^r - \omega) - \Gamma_0 - 5\Omega \\ a_{22} &= i(\omega_2^r - \omega) - \Gamma_0 - (5s + 8)\Omega \\ a_{33} &= i(\omega_3^r - \omega) - \Gamma_0 - (8s + 9)\Omega \\ a_{44} &= i(\omega_4^r - \omega) - \Gamma_0 - (9s + 8)\Omega \\ a_{55} &= i(\omega_5^r - \omega) - \Gamma_0 - (8s + 5)\Omega \\ a_{66} &= i(\omega_6^r - \omega) - \Gamma_0 - 5s\Omega. \end{aligned}$$

$\omega_1^r, \dots, \omega_6^r$ bezeichnen die Eigenfrequenzen des γ -Überganges r bei den sechs verschiedenen inneren Feldern, die zu den sechs Einstellmöglichkeiten des Hüllenspins $5/2$ gehören. Die Zahlen 5, 8, 9, 8, 5 sind proportional zu den Quadraten der Clebsch-Gordan-Koeffizienten für magnetische Dipolübergänge eines Systems mit dem Spin $5/2$, ihr Mittelwert ist 7. Die Größe Ω charakterisiert die Flipfrequenz des Hüllenspins. Van der Woude definiert als Korrelationszeit

$$\tau_c = \frac{1}{7 \cdot (s+1) \cdot \Omega}. \quad (8)$$

Mit diesem Modell lassen sich Mössbauerspektren für beliebige Korrelationszeiten berechnen. Van Zorge et al.¹⁴ haben gezeigt, daß das

14 Zorge, B. C. van, Caspers, W. J., Dekker, A. J.: Phys. stat. sol. **18**, 761 (1966).

Spinflipmodell für kurze Korrelationszeiten τ_c einen formal ähnlichen Ausdruck für das Mössbauerspektrum liefert wie die Rechnung von Wegener: Man erhält ebenfalls Lorentzlinien, die aus der dem Mittelwert des inneren Feldes entsprechenden Normallage verschoben sind und eine zusätzliche Verbreiterung zeigen.

Zur Berechnung von $I(\omega)$ nach (6) muß $\mathfrak{H}$ invertiert werden. Wegen der einfachen Gestalt von $\mathfrak{H}$ nach (7) läßt sich die Inversion weitgehend von Hand durchführen. Dadurch bleibt die Rechenzeit auf einer CDC 3300 für ein Vierlinienspektrum mit 260 Kanälen unter 3 min.*

Auswertung der Meßergebnisse

Die Mössbauerspektren der Alaune mit 50 bzw. 26 Atomprozent Eisengehalt sind qualitativ verschieden. Wir behandeln sie deshalb nacheinander.

1. Absorber mit 50 Atomprozent Eisen

Die Spektren dieses Absorbers können — ebenso wie die des reinen Eisenammoniumalauns — mit der Theorie von Wegener⁸ beschrieben werden. Dazu benötigt man den Sättigungswert $H_{\max}$ des inneren Magnetfeldes. In⁵ wurde für den reinen Eisenammoniumalaun gezeigt, daß inneres und äußeres Magnetfeld antiparallel zueinander stehen und daß keine meßbare Abschirmung des äußeren Feldes erfolgt. Wir nehmen an, daß diese beiden Fakten auch für mit Aluminium verdünnte Alaune zutreffen. Dann erhält man aus dem Abstand des inneren Linienpaares, der im Gegensatz zu dem des äußeren durch die Hüllenspinschwankungen nicht meßbar beeinflußt wird, für den Alaun mit 50 Atomprozent Eisen im Rahmen der Meßgenauigkeit denselben $H_{\max}$ -Wert wie für den reinen Eisenammoniumalaun, $H_{\max} = (595 \pm 10)$ kOe.

Linienabstände. Die Fig. 4a und b zeigen die allein vom inneren Magnetfeld verursachten Aufspaltungen ΔV_a^* des inneren und ΔV_o^* des äußeren Linienpaares für den in⁵ gemessenen reinen Eisenammoniumalaun und für den Absorber mit 50 Atomprozent Eisen. Um sie zu erhalten, wurde zu den gemessenen Aufspaltungen noch eine dem äußeren Feld entsprechende Aufspaltung addiert. Man sieht, daß die Abstände der inneren Linien bei beiden Absorbern proportional zur makroskopischen Magnetisierung der Probe sind. Die Abstände der äußeren Linien dagegen sind größer, als es dem zur Magnetisierung proportionalen zeitlichen Mittelwert des inneren Feldes entspricht. Aus ihnen wurden Korrelationszeiten τ_c nach⁸ berechnet. Sie sind in Fig. 5a als Funktion der Magnetisierung aufgetragen.

* Wir danken Herrn H. Spiering für seine Unterstützung beim Programmieren.

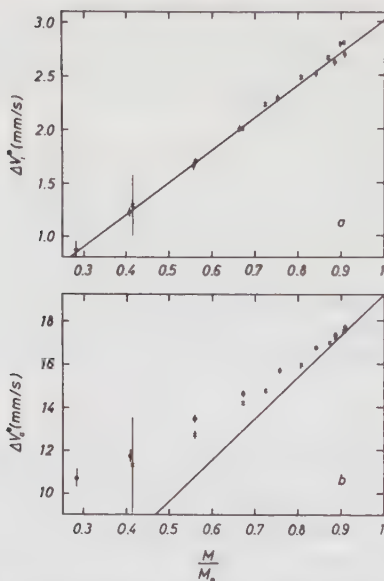


Fig. 4a u. b. Die allein vom inneren Magnetfeld verursachten Aufspaltungen ΔV^* des inneren (a) und des äußeren Linienpaares (b) in Abhängigkeit von der Magnetisierung ($\times$: $x=1$, $\circ$: $x=0,5$). Eingezeichnet sind die Geraden $\Delta V^* \sim M/M_0$ für $H_{\max} = 595$ kOe

Halbwertsbreiten. Die gemessenen Halbwertsbreiten der äußeren Linien des Absorbers mit 50 Atomprozent Eisen und des reinen Eisenammoniumalauns setzen sich zusammen aus der durch zeitliche Fluktuationen des Hüllenspins hervorgerufenen Verbreiterung γ und der „Restbreite“ Γ_0 :

$$\Gamma = 2\gamma + \Gamma_0. \quad (9)$$

Um die Korrelationszeit τ_c aus γ zu berechnen, wurden die folgenden Restbreiten verwendet: $\Gamma_0(50\%) = (0,65 \pm 0,05)$ mm/s und $\Gamma_0(100\%) = (0,45 \pm 0,05)$ mm/s.

Diese Γ_0 -Werte sind die aus verschiedenen Spektren ermittelten Breiten der inneren Linien einschließlich Schichtdickenkorrekturen nach Margulies und Ehrman¹⁵. Γ_0 ist wesentlich größer als die doppelte natürliche Linienbreite. Wenn diese Verbreiterung durch zeitunabhängige

¹⁵ Margulies, S., Ehrman, J. R.: Nuclear Instr. and Methods **12**, 131 (1961).

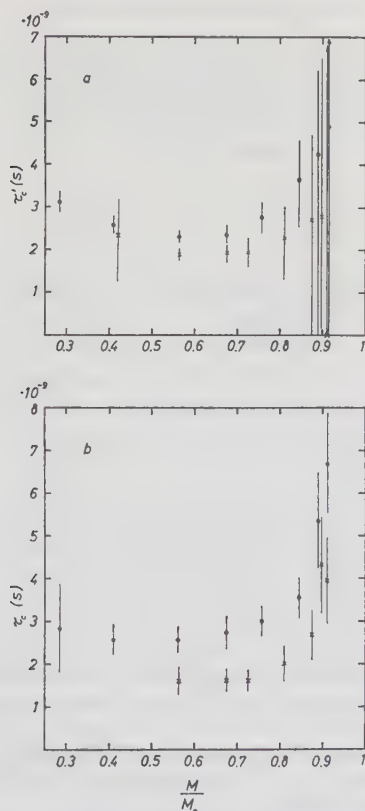


Fig. 5 a u. b. Nach ⁸ berechnete Korrelationszeiten als Funktion der Magnetisierung ($\times$: $x=1$, $\circ$: $x=0.5$). a τ_c aus den Abständen ΔV der äußeren Linien. b τ_c aus den Halbwertsbreiten Γ der äußeren Linien. Der eingezeichnete Fehler ist die Summe aus dem statistischen Fehler nach dem Rechenmaschinenfit und dem Fehler, der bei der Bestimmung von H_{max} (in a) und Γ_0 (in b) auftritt

örtlich verschiedene magnetische Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufen würde, wäre I_0 für die äußeren Linien größer als für die inneren. Die Spektren des Absorbers mit 26 Atomprozent Eisen zeigen jedoch, daß äußere und innere Linien gleichbreit sind, daß dort also keine magnetischen Verbreiterungen vorliegen. Wir vermuten deshalb, daß auch die Alaune mit 100 und 50 Atomprozent Eisen keine solchen Verbrei-

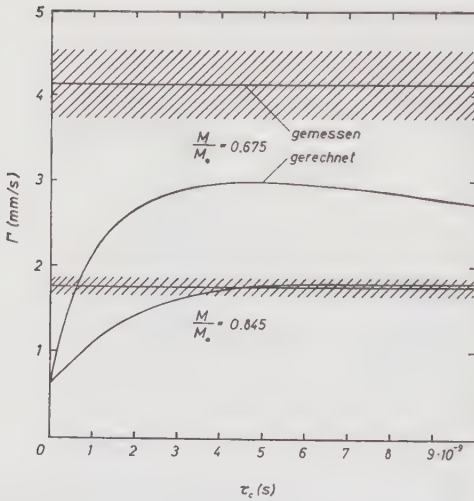


Fig. 6. Nach dem Spinflipmodell⁹ mit $\Gamma_0 = 0,65$ mm/s berechnete Halbwertsbreiten Γ der äußeren Linien für $M/M_0 = 0,845$ und $0,675$ als Funktion der Korrelationszeit τ_c . Zum Vergleich sind für den Alaun mit $x = 0,5$ die gemessenen Werte von Γ mit ihrem statistischen Fehler eingezeichnet

terungen zeigen. — Der Unterschied von $\Gamma_0(50\%)$ und $\Gamma_0(100\%)$ rührt daher, daß die Spektren mit Quellen verschiedener Linienbreite gemessen wurden.

Die unter diesen Voraussetzungen aus den Halbwertsbreiten der äußeren Linien nach⁸ berechneten Korrelationszeiten τ_c sind in Fig. 5b über der Magnetisierung aufgetragen.

Die Halbwertsbreiten der inneren Linien des Absorbers mit 50 Atomprozent Eisen nehmen ebenfalls mit abnehmender Magnetisierung etwas zu. Da sich diese Linien bei den kleinen Magnetisierungen stark überlappen, sind die aus dem Fit erhaltenen Linienbreiten nicht sehr zuverlässig. Deshalb wurden aus ihnen keine Korrelationszeiten berechnet.

Wendet man das Spinflipmodell⁹ auf die Messungen an den Alaunen mit 100 und 50 Atomprozent Eisen an, so erhält man bei großen Magnetisierungen ($M/M_0 \gtrsim 0,75$) Korrelationszeiten der gleichen Größenordnung wie aus der Analyse nach Wegener. Die großen Halbwertsbreiten der äußeren Linien können jedoch im Rahmen des Spinflipmodells mit keiner Korrelationszeit τ_c beschrieben werden, wie Fig. 6 für $M/M_0 = 0,675$ zeigt.

2. Absorber mit 26 Atomprozent Eisen

Die folgende Analyse der Mössbauerspektren wird ergeben, daß die Hüllenspinkorrelationszeiten $\tau_c \approx 5 \cdot 10^{-8}$ s und damit merklich größer als die in (2) definierten Kernspinpräzessionszeiten $t(m_a, m_g)$ sind. Wegen (5) sind die Rechnungen von Wegener hier nicht mehr anwendbar. Das Spinfliptmodell⁹ gestattet aber, die Messungen qualitativ zu beschreiben.

Auf den Mössbauerkern wirken im zeitlichen Wechsel sechs verschiedene innere Felder, die zu den sechs Hüllenspineigenwerten $S_z = -5/2, \dots, S_z = +5/2$ proportional sind. Die relative Wahrscheinlichkeit eines jeden inneren Feldes ist gegeben durch den Boltzmannfaktor der entsprechenden Hüllenspineinstellung im von außen angelegten Feld. Man beobachtet wieder vier γ -Übergänge; jeder γ -Übergang führt aber nun zu sechs Mössbauerlinien entsprechend den sechs verschiedenen inneren Feldern.

Die im gemessenen Spektrum auftretenden „äußeren“ Linien gehören zu den Kern-Übergängen $m_a = \pm 3/2 \rightarrow m_g = \pm 1/2$ im inneren Magnetfeld der wahrscheinlichsten Hüllenspineinstellung $S_z = -5/2$. Die gleichen γ -Übergänge erzeugen bei $S_z = -3/2$ das „mittlere“ Linienpaar und bei den S_z -Werten $-1/2$ bis $+5/2$ noch vier weitere Linienpaare, die wegen ihrer geringen Intensität im Spektrum nicht mehr getrennt erkennbar sind.

Das „innere“ Linienpaar wird von den Kern- γ -Übergängen $m_a = \pm 1/2 \rightarrow m_g = \mp 1/2$ im Feld der Spineinstellung $S_z = -5/2$ erzeugt. Die fünf weiteren Linienpaare dieser Kernübergänge sind ebenfalls nicht aufgelöst, füllen aber bei abnehmender Magnetisierung immer stärker den Raum zwischen den inneren Linien aus. Mit abnehmender Magnetisierung nimmt die Intensität der zu $S_z = -5/2$ gehörenden vier Linien ab, die der übrigen 20 Linien nimmt zu. Weil die Hüllenspinkorrelationszeit nicht unendlich lang ist, sind alle beobachteten Linien noch verschoben, verbreitert und zum Teil asymmetrisch.

Um $I(\omega)$ nach (7) zu berechnen, müssen die Elemente der $\mathfrak{H}$ Matrix (8) festgelegt werden. Die Übergangsfrequenzen ω_1^i bis ω_6^i hängen vom maximalen Wert des inneren Feldes $H_{\max}$ ab, für den in Anlehnung an den Absorber mit 50 Atomprozent Eisen 595 kOe eingesetzt wurde. Für Γ_0 wurde der Wert 0,62 mm/s angenommen.

In Fig. 2 sind zwei der berechneten Mössbauerspektren in die entsprechenden gemessenen Spektren eingezeichnet. Die Flipfrequenz $\Omega = 1/[7 \cdot (s+1) \cdot \tau_c]$ wurde so gewählt, daß die Rechnung die gemessenen Abstände des äußeren und inneren Linienpaares möglichst gut wiedergibt. Die τ_c -Werte liegen für alle gemessenen Spektren bei $(5 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ s und sind damit rund 10mal größer als die in Fig. 5 angegebenen Korrelationszeiten der eisenreichen Alaune.

Die berechneten Spektren beschreiben allerdings die Messungen in einigen Punkten nicht richtig:

a) Die Linien des äußeren Paares sind in der Messung wesentlich asymmetrischer und schmäler als in der Rechnung, obwohl $\Gamma_0 = 0,62$ mm/s die untere Grenze der mit den gemessenen Spektren noch verträglichen Halbwertsbreiten ist.

b) Die Linien des mittleren Paares sind, besonders bei großen Werten der Magnetisierung, in den gemessenen Spektren stärker ausgeprägt als in den gerechneten.

c) Bei kleinen äußeren Magnetfeldern tritt im Zentrum der gemessenen Spektren eine breite Linie auf, die von der Rechnung nicht wiedergegeben wird.

Die aufgezählten Diskrepanzen lassen sich auch durch eine andere Wahl der Parameter $H_{\max}$, Γ_0 und τ_c nicht gleichzeitig beheben.

Schlußbemerkung

Die Mössbauerspektren von Alaunen des Typs



können für $x \geq 0,5$ durch zeitlich fluktuierende Hüllenspins der Fe^{3+} -Ionen erklärt werden. Die aus den Spektren ermittelten Hüllenspin-korrelationszeiten $\tau_c \approx \tau'_c$ hängen von x ab. Im reinen Eisenammonium-alaun $x=1$ beträgt τ_c etwa $1,8 \cdot 10^{-9}$ s. Eine Abhängigkeit von der makroskopischen Magnetisierung der Probe ist nach Fig. 5 nicht zuverlässig erkennbar. Die Korrelationszeiten des Alauns mit $x=0,5$ sind fast doppelt so groß wie die des Alauns mit $x=1$, so daß $\tau_c \cdot x \approx \text{const.}$ Diese Relation läßt vermuten, daß die für die Spinfluktuationen verantwortliche Wechselwirkung mit der dritten Potenz der Entfernung abfällt, wie es z. B. für magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Fall ist. Tatsächlich ergeben Spinwellenrechnungen⁷ für den reinen Eisenammonium-alaun mit magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Fe^{3+} -Ionen Korrelationszeiten $\tau_c = \tau'_c = 0,7 \cdot 10^{-9}$ s der beobachteten Größenordnung. Da die Spinwellenrechnungen nur abschätzenden Charakter haben, ist die geringe Diskrepanz mit den Meßdaten nicht relevant.

Das Spinverhalten im Alaun mit $x=0,26$ ist von demjenigen in Alaunen mit $x \geq 0,5$ grundverschieden. Die Mössbauerspektren lassen sich zwar qualitativ mit dem Spinflipmodell⁹ beschreiben, allerdings nur mit Korrelationszeiten τ_c , die viel zu groß sind, um mit der Regel $\tau_c \cdot x \approx \text{const.}$ vereinbar zu sein. Außerdem ist die Anpassung der gerechneten Spektren an die gemessenen nicht quantitativ durchführbar. Das

Spinflipmodell erweist sich in diesem Bereich also als unzureichend. Für nicht zu große x -Werte bietet sich statt dessen folgendes Modell an: Die Fe^{3+} -Ionen bilden mit ihren nächsten Nachbarn Cluster unterschiedlicher Größe. Die Fe-Spins innerhalb eines Clusters sind untereinander und an das äußere Magnetfeld gekoppelt. Das innere Magnetfeld am Kernort hängt dann von der Clustergröße, der Spinkopplung innerhalb des Clusters und der Einstellung des Clusterdrehimpulses im äußeren Magnetfeld ab. Ein solches Modell kann die beobachteten Mössbauerspektren des Alauns mit $x=0,26$ befriedigend beschreiben, wie eine spätere Arbeit zeigen soll.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die einen großen Teil der verwendeten Geräte zur Verfügung gestellt hat.

Dipl.-Phys. Werner Bruckner
Farbwerke Hoechst
D-6230 Frankfurt-Höchst

Prof. Dr. H. Wegener
Dr. Gerhard Ritter
Physikalisches Institut II der Universität
D-8520 Erlangen, Glückstr. 10

(II,2)

"PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE ON MÖSSBAUER SPECTROMETRY"

Dresden, 1971 S.422

MÖSSBAUER-RELAXATIONSSPEKTREN IN MAGNETISIERTEN, PARAMAGNETISCHEN SUBSTANZEN MIT REINER MAGNETISCHER DIPOL-DIPOL-WECHSELWIRKUNG

Wegener H. H. F., Braunecker B., Ritter G. und Seyboth D.

Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, BRD.

Durch Hüllenspinfluktuationen beeinflusste Mössbauerspektren von magnetisiertem $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ lassen sich unter Verwendung Holstein-Primakoffscher-Spinwellen parameterfrei beschreiben. Die Berechnung der Spektren erfolgt in Anlehnung an den Kubo'schen Cumulantenformalismus mit einer einfachen Graphenmethode. Sie ergibt magnetisierungsabhängige, durch $\int g''(\Omega) d\Omega$ ($g(\Omega)$ = Spinwellenspektrum) bestimmte Linienverbreiterungen ($n=2$) und Verschiebungen ($n=3$). Die aus den gemessenen Mössbauerspektren entnommenen $\int g''(\Omega) d\Omega$ -Werte stimmen gut mit den berechneten Spinwellenintegralen überein, wenn man zwischen den Fe^{3+} -Spins reine magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung annimmt.

Die Absicht ist, durch Hüllenspinfluktuationen beeinflusste Mössbauerspektren ohne Zurhilfenahme passend gewählter Fitparameter (Relaxationszeiten) zu berechnen. Als Modells substanz eignet sich Eisenammoniumalaun $\text{Fe NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in Magnetfeldern $H_a \gg 20 \text{ kG}$ bei Temperaturen $T = 4,2^\circ \text{K}$ [1], [2]. Das starke Feld entkoppelt die Hüllenspins von den Kernspins, die tiefe Temperatur friert die Spin-Gitter-Wechselwirkung ein. Die Hüllenspins der paramagnetischen Fe^{3+} -Ionen sind durch reine magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung gekoppelt. Das im angegebenen (H_a, T) -Bereich mehr als 60 % magnetisierte Fe^{3+} -Spingitter kann durch Spinwellen à la Holstein-Primakoff [3] beschrieben werden,

$$(1) \quad H_3 = \sum_k \Omega_k b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \sum_k [B_k b_k b_{-k} + B_k^* b_k^+ b_{-k}^+]$$

$$(2) \quad \Omega_k = g\mu_B H_a - (g\mu_B)^2 S \sum_{m \neq 0} \frac{1 - 3z_m^2/R_m^2}{R_m^3} \left(1 + \frac{1}{2} e^{i\frac{1}{2} \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}\right)$$

$$(3) \quad B_k = -\frac{1}{2} (g\mu_B)^2 S \sum_{m \neq 0} \frac{x_m^2 - y_m^2 - 2ix_my_m}{R_m^3} e^{i\frac{1}{2} \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}$$

Dabei ist $g \approx 2$, $S = 5/2$, μ_B = Bohrsches Magneton und $\mathbf{R}_m = (x_m, y_m, z_m) = \text{Fe}^{3+}$ -Gitterpunkt (fcc). Das äußere Feld H_a weist in z-Richtung. Die Operatoren b_k und b_k^+ genügen den üblichen Bose-Vertauschungsrelationen. $\mathbf{k}$ sind Spinwellenvektoren.

Zur Berechnung des Mössbauerspektrums eines $^{57}\text{Fe}^{3+}$ -Ions benötigt man die Komponente S_z des Fe^{3+} -Hüllenspins an der Stelle $R_m = 0$, nach [3]:

$$(4) \quad S_z = S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}},$$

N ist die Anzahl der paramagnetischen Ionen. Der Hamiltonian H eines ^{57}Fe -Kerns im Spingitter enthält neben dem Kernhamiltonian H_K und dem Spinhamiltonian H_S die Hyperfeinenergie des magnetischen Kernmoments $-(\mu/j)I_z$ im effektiven Magnetfeld AS_z :

$$(5) \quad H = H_K + H_S - (\mu/j)I_z [H_a + A\langle S_z \rangle + A(S_z - \langle S_z \rangle)]$$

$\langle S_z \rangle = SM/M_0$ ist der zur relativen Magnetisierung M/M_0 proportionale Spinmittelwert. Folgende Transformation ist zweckmäßig:

$$(6) \quad b_{\mathbf{k}}^+ = \beta_{\mathbf{k}}^+ - \epsilon_{\mathbf{k}} \beta_{-\mathbf{k}}; \quad b_{\mathbf{k}} = \beta_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^* \beta_{-\mathbf{k}}^+; \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = B_{\mathbf{k}}/2Q_{\mathbf{k}}$$

Unter den vorliegenden Umständen ist $\epsilon_{\mathbf{k}} \ll 10^{-2}$. Glieder der Ordnung $\epsilon_{\mathbf{k}}^2$ können deshalb vernachlässigt werden. Man erhält so aus (5):

$$(7) \quad H = H_K - (H_a + A\langle S_z \rangle) I_z (\mu/j) + H_{sw} - A\sigma I_z (\mu/j)$$

$$(8) \quad H_{sw} = \sum_{\mathbf{k}} \Omega_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}} \quad \sigma = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \beta_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}}$$

$$(9) \quad [\beta_{\mathbf{k}}, \beta_{\mathbf{k}'}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad [\beta_{\mathbf{k}}/\beta_{\mathbf{k}'}] = 0$$

$\beta_{\mathbf{k}}^+$ und $\beta_{\mathbf{k}}$ sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Magnonen. Der $A\sigma$ -Term beschreibt die Magnonenstreuung am magnetischen Kernmoment.

Das Frequenzspektrum $I(\omega)$ der Mössbauerstrahlung läßt sich z.B. nach [4] berechnen. Wenn man beachtet, daß die Hyperfeinenergie $\sim A\mu$ viel kleiner als die thermische Energie $\sim kT$ ist, erhält man

$$(10) \quad I(\omega) = \sum_{m_a, m_g} K_{m_g} |V^{(1)}_{m_a}|^2 \text{Real} \left\{ \int_0^\infty e^{i(\omega - \bar{\omega}_{m_g} + i\eta_a)t} G_{m_g}(t) dt \right\}$$

$$(11) \quad G_{m_g}(t) = \sum_n e^{-E_n/kT} \langle n | e^{i(H_{sw} - K_g \sigma)t} e^{-i(H_{sw} - K_a \sigma)t} | n \rangle$$

$$(12) \quad K_a = A\mu_a (m_a/j_a); \quad K_g = A\mu_g (m_g/j_g); \quad \bar{\omega}_{m_g} = \omega_0 - (K_a - K_g) (S \frac{M}{M_0} + \frac{H_a}{A}).$$

Der Übergang vom angeregten Kernzustand $|j_a m_a\rangle$ in den Grundzustand $|j_g m_g\rangle$ erfolgt mit der Relativintensität $|K_{m_g} V^{(1)}_{m_a}|^2$. Ohne Fluktuationen ($G_{m_g}(t) = \text{const}$) erhielte man ein normales, magnetisch durch $(H_a + ASM/M_0)$

aufgespaltenes Mössbauerspektrum mit Lorentzlinien natürlicher Breite Γ . Die Fluktuationen erzeugen eine Relaxationsfunktion $G_{ag}(t)$, die von den Eigenwerten E_n und Eigenzuständen $|n\rangle$ des Spinwellenhamiltonians H_{SW} abhängt. Die in (11) auszuführende Summation führt auf Frequenzintegrale über das Magnonenspektrum $g(\Omega)$. Im vorliegenden Fall ist $g(\Omega)$ so breit, daß Spinwellenpakete schneller auseinanderfließen als am magnetischen Kernmoment gestreut werden. Dann läßt sich $G_{ag}(t)$ in Anlehnung an den Kubo'schen Cumulantenformalismus [5] nach einer Graphenmethode näherungsweise berechnen:

$$(13) \quad G_{ag}(t) \approx e^{-(\gamma_{ag} + i\delta_{ag})t}$$

$$(14) \quad \gamma_{ag} = \left(\frac{\mu_a m_a}{j_a} - \frac{\mu_g m_g}{j_g} \right)^2 H_i^2 \tau_c f_2(M/M_0); \quad \tau_c = \pi \int g^2(\Omega) d\Omega$$

$$(15) \quad \delta_{ag} = -\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_a m_a}{j_a} - \frac{\mu_g m_g}{j_g} \right)^3 H_i^3 \tau_c' f_3(M/M_0); \quad \tau_c' = \pi \sqrt{\int g^3(\Omega) d\Omega}$$

$$(16) \quad f_2(x) = \left[\frac{4}{5} + (1-x) \right] (1-x); \quad f_3(x) = \left[\frac{4}{5} + \frac{3}{5}(1-x) + 2(1-x)^2 \right] (1-x); \quad x = M/M_0$$

$H_i = AS$ ist das maximale innere Magnetfeld, 590 kG für den $FeNH_4$ -Alaun. Nach Einsetzen von (13) in (10) erkennt man, daß das Mössbauerspektrum mit fluktuierendem Hüllenspin immer noch aus Lorentzlinien besteht, die aber gegenüber denjenigen des "normalen Spektrums" um γ_{ag} verbreitert und um δ_{ag} verschoben sind. γ und δ hängen über f_2 und f_3 von der Magnetisierung ab und sind wegen des Faktors $(\mu_a m_a/j_a - \mu_g m_g/j_g)^n$ für die äußeren Linien des Mössbauersextetts wesentlich größer als für die inneren.

In Abb. 1 sind die gemessenen Verbreiterungen γ und Verschiebungen δ des äußeren Linienpaares eines $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ -Absorbers in Abhängigkeit von der Magnetisierung dargestellt. Die ausgezogenen Kurven wurden nach (14) und (15) unter der Annahme $\tau_c = 6,7 \cdot 10^{-10}$ sec und $\tau_c' = 9,2 \cdot 10^{-10}$ sec berechnet. Zu prüfen ist, ob diese gemessenen Korrelationszeiten mit den in (14) und (15) angegebenen $g(\Omega)$ -Integralen übereinstimmen. $g(\Omega)$ folgt aus (2) durch ein Abzählverfahren im $\frac{1}{2}$ -Raum. Für kleine $\hbar$ führt (2) nach [3] auf $\Omega_{\hbar} = \Omega_0 - 2\pi M_0 g \mu_B (\hbar z \hbar)^2$, woraus sich,

wenn man diese Näherung in grober Weise auf alle k -Werte ausweitet,

$$(17) \quad g(\Omega) = (\sqrt{8\pi M_0 g \mu_B (\Omega_0 - \Omega)})^{-1} \quad \text{für } 0 \leq (\Omega_0 - \Omega) \leq 2\pi M_0 g \mu_B$$

ergibt. Die Integrale $\int g^n d\Omega$ werden, um Divergenzen zu vermeiden, an der durch (10) nahegelegten Stelle $(\Omega_0 - \Omega) = \Gamma = 1/\tau_N$ abgeschnitten. Man erhält dann:

$$(18) \quad \pi \int g^2(\Omega) d\Omega \approx (8M_0 g \mu_B)^{-1} \ln(2\pi M_0 g \mu_B \tau_N) = 5,3 \cdot 10^{-40} \text{ s}$$

$$(19) \quad \pi \sqrt{\int g^3(\Omega) d\Omega} \approx (8M_0 g \mu_B)^{-1} (32\pi M_0 g \mu_B \tau_N)^{1/2} = 9,0 \cdot 10^{-40} \text{ s}$$

Die durch Einsetzen der magnetischen Alaudaten erhaltenen numerischen Werte stimmen recht gut mit den Mössbauerdaten τ_c und τ_c' überein. - Will man über die Näherung (17) hinausgehen, so muß man die in (2) auftretenden, von der Lage des Kristalls im Magnetfeld abhängenden Gittersummen numerisch auswerten. Dazu kann man die von Cohen und Keffer [6] publizierten Tabellen verwenden. Leider ist die dort vorgenommene Belegung des k -Raumes nicht dicht genug, um halbwegs glatte $g(\Omega)$ -Spektren konstruieren zu können. Die mit den sicherlich zu grobstufigen $g(\Omega)$ berechneten Frequenzintegrale geben Werte, die etwas ($\approx 25\%$) kleiner sind als (18) und (19). - Eine gelegentlich [7] angenommene zusätzliche Heisenberg'sche Austauschwechselwirkung würde die berechneten Korrelationszeiten noch weiter verkleinern. Sie ist deshalb auszuschließen.

- [1] F. E. Obenshain, L. D. Roberts, C. F. Coleman, D. W. Forester und J. O. Thomson, Phys. Rev. Lett. 14, 365 (1965)
- [2] W. Bruckner, G. Ritter und H. Wegener, Z. Physik 236, 52 (1970)
- [3] T. Holstein und H. Primakoff, Phys. Rev. 58, 1098 (1940)
- [4] M. Blume in: HFS Structure and Nuclear Radiation, Ed. E. Matthias und D. Shirley, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1968
- [5] R. Kubo in: Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, Ed. D. Ter Haar, Oliver and Boyd, London 1961
- [6] M. H. Cohen und F. Keffer, Phys. Rev. 99, 1128 (1955)
- [7] A. J. F. Boyle und J. R. Gabriel, Phys. Lett. 19, 451 (1966).
- [8] B. Braunecker, G. Ritter und H. H. F. Wegener, unveröffentlicht

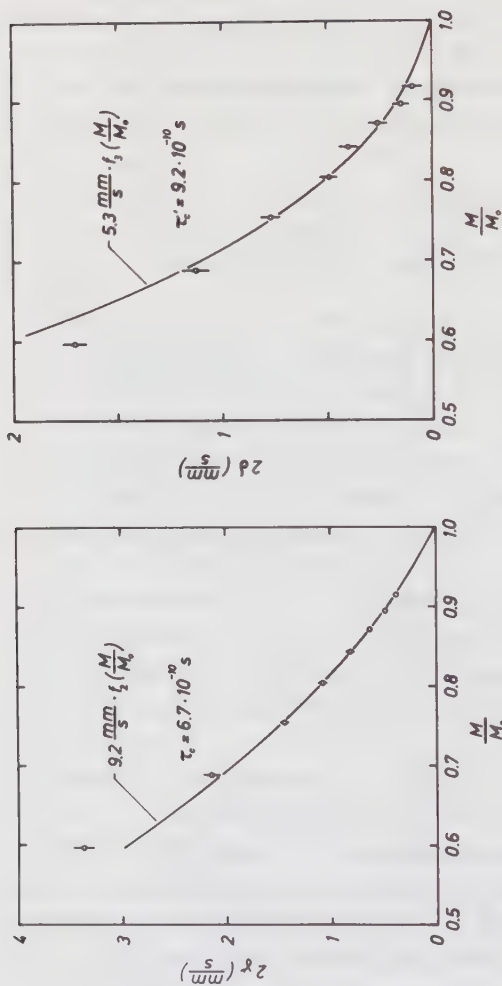


Abb. 1: Aus $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ -Spektren [8] entnommene Verbreiterungen 2γ und Verschiebungen 2δ der äußeren Mössbauerlinien als Funktion der relativen Magnetisierung M/M_0 . Die ausgezogenen Kurven wurden nach den Spinwellenformeln (14) und (15) berechnet. Man beachte, daß das Spinwellenmodell i. a. nur für große Magnetisierungen zutrifft (vgl. Anhang a).

Anhang

- a) Zu Abb.1: Einen Hinweis auf den Gültigkeitsbereich des Spinwellenmodells gibt die im Spinwellenmodell berechnete makroskopische Magnetisierung. Sie folgt beim Eisenammoniumalaun nach W.E.Henry [9] einer Brillouinfunktion mit $S=5/2$ und $g=2$. Diese Brillouinfunktion läßt sich schreiben als Summe aus der Magnetisierung nach dem Spinwellenmodell plus einem Zusatzterm [8] :

$$(20) \quad \frac{M}{M_0} = \underbrace{1 - \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{\exp(g\mu_B H_a / kT) - 1}}_{\text{Spinwellenmodell}} + \underbrace{\frac{2S+1}{S} \cdot \frac{1}{\exp[(2S+1)g\mu_B H_a / kT] - 1}}_{\text{Brillouinfunktion mit } S=5/2, g=2}$$

Die Abweichung der im Spinwellenmodell berechneten relativen Magnetisierung M/M_0 von der durch die Brillouinfunktion gegebenen Magnetisierung ist in Tabelle 1 für einige Werte von M/M_0 angegeben.

$\left[\frac{M}{M_0} \right]$ Brillouinfkt.	$1 - \frac{(M/M_0)_{\text{Spinwellenmodell}}}{(M/M_0)_{\text{Brillouinfunktion}}}$
0,59	0,1
0,76	0,01
0,86	0,001

Tabelle 1

[9] W.E.Henry, Phys.Rev. 88, 559 (1952)

b) Zum Magnonenspektrum $g(\Omega)$ in Abb.2:

T.Holstein und H.Primakoff [3] haben Ω_k aus (2) für kleine k berechnet. Das führt zudem geschlossenem Ausdruck (17) für $g(\Omega)$. Extrapoliert man diese langwellige Näherung in grober Weise auf alle k -Werte, so erhält man für $g(\Omega)$ die im unteren Teil von Abb.2 gestrichelt eingezeichnete Kurve. $g(\Omega)$ hängt in dieser Näherung nicht von der Lage der Kristallachsen relativ zum äußeren Magnetfeld H_a ab.

Eine exaktere numerische Auswertung [8a] der in der Dispersionsrelation (2) auftretenden Gittersummen führt auf Stufenfunktionen für $g(\Omega)$, die von der Lage der Kristallachsen zu H_a abhängen. Die $g(\Omega)$ -Funktionen für H_a parallel zur (111), (100) und (110)-Richtung des fcc-Gitters sind in Abb.2 eingezeichnet. Sie sind unter der Annahme berechnet, daß die Spinkopplung nur über magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgt. Für die Auswertung wurde die erste Brillouinzone im k -Raum gleichmäßig dicht mit 24^3 Punkten belegt (das sind 3^3 mal soviel wie in [6]) und Ω_k für jeden dieser k -Vektoren berechnet.

Die Mittelung über den polykristallinen Absorber liefert mit diesen $g(\Omega)$ -Funktionen die Werte :
 $\tau_c = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$ und $\tau'_c = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$.

[8a] B.Braunecker, Dissertation, Erlangen 1972

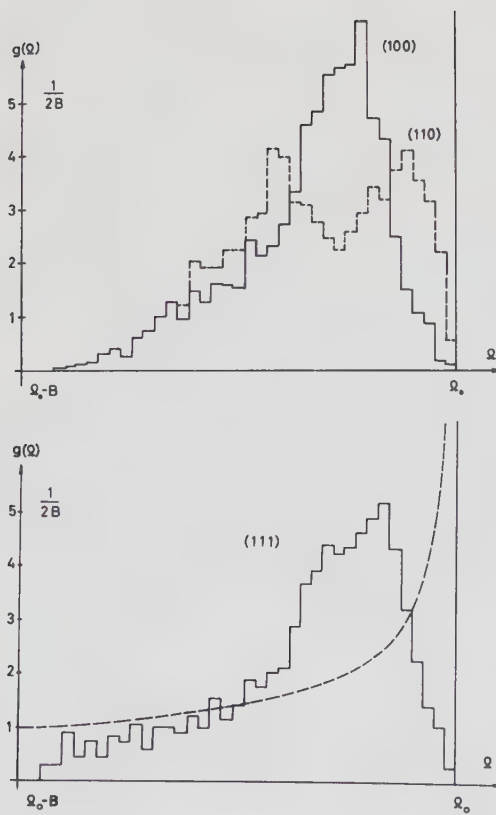


Abb.2

- c) Tabelle 2 gibt die Meßwerte für einen polykristallinen Absorber von $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit 10 mg/cm^2 Fe bei $4,2^\circ\text{K}$ in verschiedenen äußeren Magnetfeldern H_a parallel zur Beobachtungsrichtung. Die Spektren wurden gefittet unter der Annahme, daß jedes Spektrum aus vier Lorentzkurven besteht. Da das innere Magnetfeld am Kernort antiparallel zum äußeren Magnetfeld steht [10], wurde zu den gemessenen Abständen ΔV_a^* bzw. ΔV_i^* des äußeren bzw. inneren Linienpaares jeweils eine dem Feld H_a entsprechende Aufspaltung addiert. $\bar{\Gamma}_a$ bzw. $\bar{\Gamma}_i$ sind die Mittelwerte der Halbwertsbreiten des äußeren bzw. inneren Linienpaares.

Abb. 3 zeigt vier der für Tabelle 2 verwendeten Mössbauerspektren. Die aus der Überlagerung von je vier Lorentzkurven bestehende Fitkurve ist jeweils punktiert eingezeichnet. Über jedem Spektrum ist die Lage der Hyperfeinstrukturlinien angegeben, die man erhielte, wenn die Relaxationsfunktion $G_{ag}(t) = 1$ wäre (schnelle Relaxation).

[10] W. Bruckner, G. Ritter und H. Wegener, Z. Physik 200
421 (1967)

H_a (kg)	M/M_0	ΔV_a (mm/s)	ΔV_1 (mm/s)	$\bar{r}_a$ (mm/s)	$\bar{r}_1$ (mm/s)
19,8	$0,597 \pm 0,008$	$13,022 \pm 0,045$	$1,806 \pm 0,008$	$3,813 \pm 0,091$	$0,526 \pm 0,011$
25,0	$0,689 \pm 0,008$	$14,184 \pm 0,044$	$2,061 \pm 0,010$	$2,577 \pm 0,074$	$0,468 \pm 0,015$
30,0	$0,755 \pm 0,007$	$15,095 \pm 0,032$	$2,263 \pm 0,008$	$1,885 \pm 0,035$	$0,448 \pm 0,011$
34,9	$0,805 \pm 0,007$	$15,754 \pm 0,033$	$2,409 \pm 0,009$	$1,525 \pm 0,028$	$0,432 \pm 0,011$
39,7	$0,843 \pm 0,006$	$16,370 \pm 0,034$	$2,526 \pm 0,009$	$1,256 \pm 0,020$	$0,400 \pm 0,010$
44,6	$0,872 \pm 0,005$	$16,808 \pm 0,036$	$2,604 \pm 0,010$	$1,073 \pm 0,016$	$0,405 \pm 0,012$
49,6	$0,896 \pm 0,005$	$17,149 \pm 0,038$	$2,670 \pm 0,010$	$0,917 \pm 0,013$	$0,407 \pm 0,011$
54,6	$0,915 \pm 0,004$	$17,429 \pm 0,041$	$2,711 \pm 0,010$	$0,824 \pm 0,011$	$0,394 \pm 0,010$

Tabelle 2

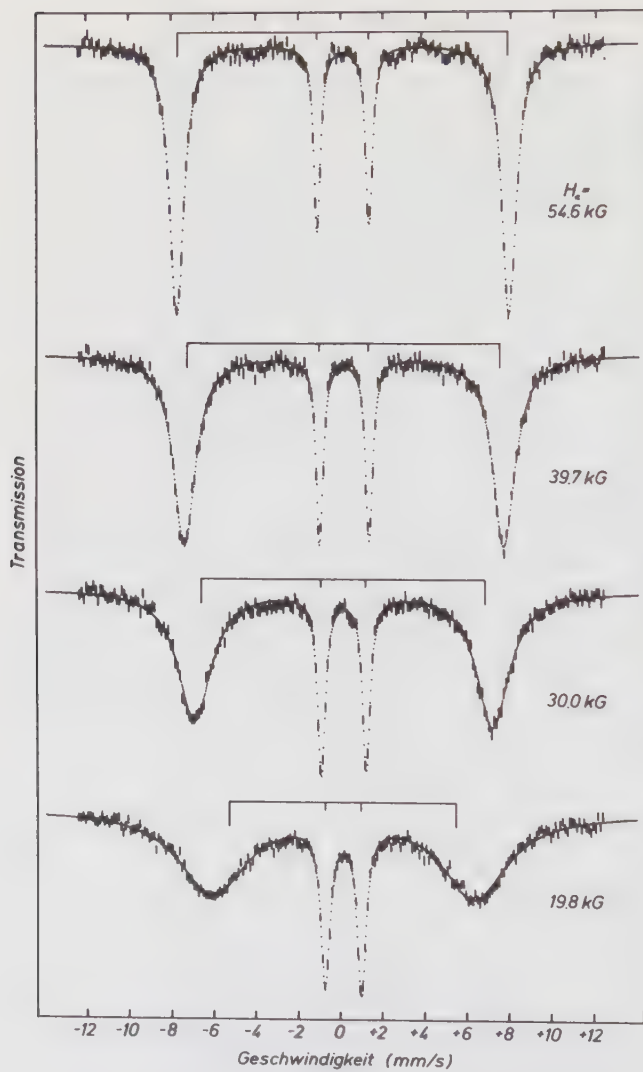


Abb.3

(III) Untersuchungen an Eisen(II)-Komplexverbindungen mit dem Mössbauereffekt.

Einleitung

In einem Ligandenfeld oktaedrischer Symmetrie sind für das Eisen(II)-Ion mit der Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^6$ zwei d-Elektronenkopplungen für den Grundzustand möglich. Im "schwachen" O_h -Feld erhält man den "High-Spin"-Grundzustand $^5T_{2g}(t_{2g}^4 e_g^2)$, im "starken" O_h -Feld den "Low-Spin"-Grundzustand $^1A_1(t_{2g}^6)$, vgl. Abbildung 1.

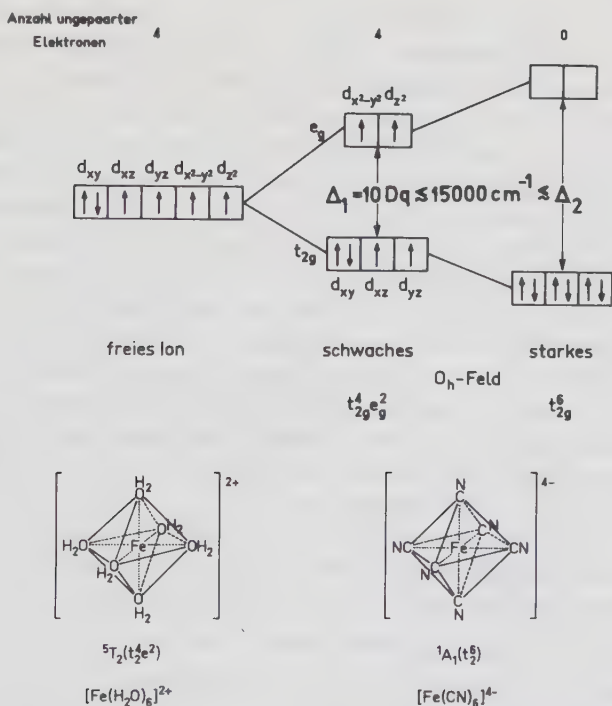


Abb. 1: "High-Spin"- und "Low-Spin"-Grundzustand des Eisen(II)-Ions in einem Ligandenfeld oktaedrischer Symmetrie mit zwei typischen Beispielen.

Die beiden möglichen Grundzustände $^5T_{2g}$ und $^1A_{1g}$ (im folgenden nur noch mit 5T_2 und 1A_1 bezeichnet) unterscheiden sich charakteristisch in ihren physikalischen Eigenschaften, z.B. in den Werten für die elektrische Quadrupolaufspaltung und für die Isomerieverschiebung im Mössbauerspektrum. Der Abschnitt (III) enthält drei Arbeiten über Untersuchungen an Eisen(II)-Komplexen.

(III,1) $^5T_2 \rightleftharpoons ^1A_1$ -Übergänge in Abhängigkeit von der Temperatur.

Einleitung

L.E.Orgel hat 1956 den Fall diskutiert [1], daß für Eisen(II)-Komplexe der Energieabstand $|E(^5T_2) - E(^1A_1)| \approx kT$ ist, wobei ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht $^5T_2 \rightleftharpoons ^1A_1$ zu erwarten wäre. 1966 wurden experimentell in den zwei Verbindungen $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ und $[Fe(phen)_2(NCSe)_2]$ Beispiele für einen solchen Übergang gefunden [2]. In Abb. 2 sind Ergebnisse für die am besten untersuchte Verbindung $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$ zusammengestellt. Der Übergang $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ erfolgt bei 174°K. Er äußert sich in einer sprunghaften Änderung der magnetischen Suszeptibilität χ , der Breite des PMR-Signals [3] und der spezifischen Wärme [4]. Im Mössbauerspektrum ist der Übergang $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ wegen der Änderung der Quadrupolaufspaltung und der Isomerieverschiebung deutlich sichtbar [3]. Das Verhalten des Debye-Waller-Faktors in der Nähe der Übergangstemperatur wurde bisher nicht untersucht. In [5] wurde gezeigt, daß der Übergang auch bei konstanter Temperatur durch Änderung des Druckes erfolgt.

-
- [1] L.E.Orgel, Quelques Problèmes de Chimie Minérale, 10ème Conseil de Chimie, Bruxelles 1956, p.289
 - [2] E.König and K.Madeja, Inorg.Chem.6, 48 (1967)
 - [3] I.Dezsi, Proc.Conf.on Mössbauer Spectrometry, Dresden 1971, p.77
 - [4] M.Sorai and S.Seki, submitted to J.Phys.Soc.Japan 1972
 - [5] D.C.Fisher and H.G.Drickamer, J.Chem.Phys.54, 4825 (1970)

Abb. 2: Experimentelle Ergebnisse für $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$

- a) Magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$; [3]
- b) Bruchteil der Fläche im Mössbauerspektrum für die $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen im $^5\text{T}_2$ - bzw. $^1\text{A}_1$ -Zustand als Funktion der Temperatur; [3]
- c) Breite $\Delta H(T)$ des PMR-Signals; [3]
- d) Mössbauerspektren bei verschiedenen Temperaturen; [3]
- e) Spezifische Wärme $c_p(T)$; [4]
- f) Bruchteil der Fläche im Mössbauerspektrum für die $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen im $^1\text{A}_1$ -Zustand als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur; [5]



phen = 1,10-phenanthroline

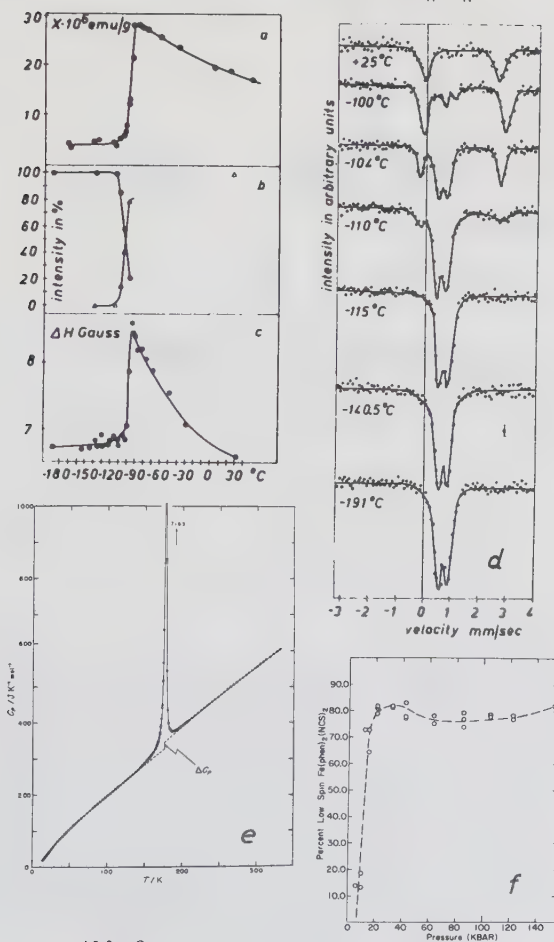
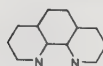


Abb. 2

In Abbildung 3 ist für die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ das effektive magnetische Moment μ_{eff} als Funktion der Temperatur aufgetragen ($\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3kT\chi_m^{\text{corr}}/L\mu_{\text{Bohr}}^2}$; L : Loschmidtsche Zahl; χ_m^{corr} : molare Suszeptibilität mit diamagnetischen Korrekturen).

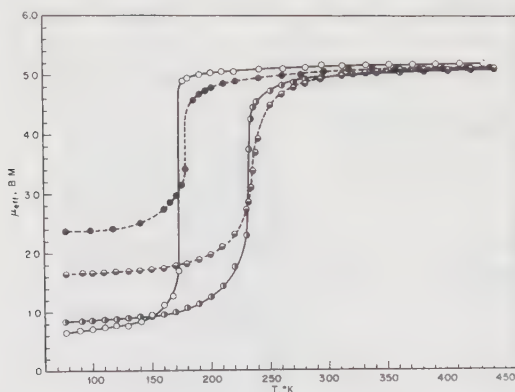


Abb. 3: Effektives magnetisches Moment μ_{eff} in Einheiten von $1\mu_{\text{Bohr}}$ als Funktion der Temperatur für:
 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$; o:Präparation (a); ●:Präp.(b) [2]
 $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$; o:Präparation (a); ●:Präp.(b) [2]

Der Verlauf von $\mu_{\text{eff}}(T)$ hängt davon ab, nach welcher Methode die Verbindungen hergestellt wurden. Dagegen findet man jeweils bei den beiden, nach verschiedenen Methoden präparierten Proben, keine meßbaren Unterschiede in den quantitativen chemischen Analysen, den Infrarotspektren ($300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), den optischen- und Ultraviolett-Spektren ($7000 - 45000 \text{ cm}^{-1}$), den Debye-Scherrer-Aufnahmen und den Werten für die Quadrupolaufspaltung und die Isomerieverschiebung im Mössbauerspektrum. [2] Wir haben inzwischen an Hand der Mössbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$, Präparation (b), gezeigt, daß ein Teil der $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen noch bei $T = 85^\circ\text{K}$ im $^5\text{T}_2$ -Zustand ist. Der $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ -Übergang erfolgt also abhängig von der Präparation nicht vollständig. Es ist jedoch bisher nicht bekannt, durch welche Eigenschaften des Festkörpers der Verlauf des Überganges bestimmt wird.

Der Debye-Waller-Faktor $f(T)$ von $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$

$[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ (mit bipy = 2,2'-Bipyridyl) verhält sich ähnlich wie $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ [6], [7]. Abb.4 zeigt Mössbauerspektren in der Umgebung von $T=214^\circ\text{K}$, wo der sprunghafte Übergang $^5\text{T}_2 \rightleftharpoons ^1\text{A}_1$ erfolgt.

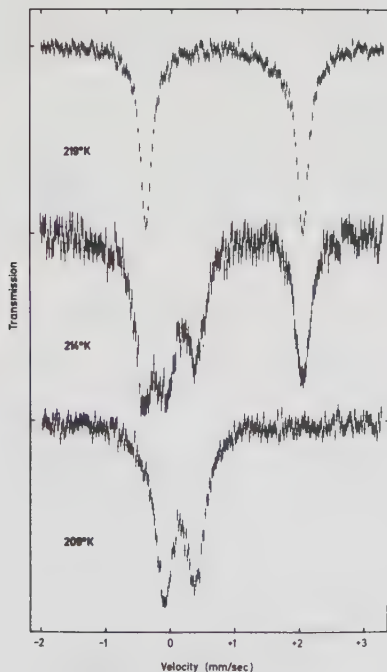


Abb.4: Mössbauerspektren eines polykristallinen Absorbers von $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ mit $0,095 \text{ mg/cm}^2$ ^{57}Fe in der Nähe der Übergangstemperatur $T = 214^\circ\text{K}$. Für die (untergrundkorrigierten) Flächen F im Spektrum gilt: $F(214^\circ\text{K}) = 1,01 \cdot F(219^\circ\text{K})$ und $F(209^\circ\text{K}) = 0,98 \cdot F(219^\circ\text{K})$. Es tritt keine meßbare thermische Hysterese auf.

[6] E.König, K.Madeja and K.J.Watson, J.Am.Chem.Soc.90, 1146 (1968)

[7] E.König and K.J.Watson, Chem.Phys.Lett.6, 457 (1970)

Der Absorber (polykristallines $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$, Polymorph I in [6]) mit $0,095 \text{ mg/cm}^2$ ^{57}Fe liefert mit der von uns verwendeten Mössbauerquelle (^{57}Co in Cu) bei 298°K HfS-Linien der Halbwertsbreite $\Gamma(298^\circ\text{K}) = 0,23 \text{ mm/sec}$. Der Debye-Waller-Faktor $f(T)$ wird aus der Fläche der (auf nicht resonanten γ -Untergrund korrigierten) Mössbauerspektren bestimmt. Die Änderung des Linienabstandes von $\Delta E(219^\circ\text{K}) \approx 10\Gamma(219^\circ\text{K})$ auf $\Delta E(209^\circ\text{K}) \approx 2\Gamma(209^\circ\text{K})$ beim Übergang $^5\text{T}_2 \rightarrow ^1\text{A}_1$ wird bei der Auswertung berücksichtigt (vgl. [8]). Das Auswertungsverfahren selbst ("area method") ist in der Literatur wiederholt beschrieben (z.B. [8], [9]). Zur Bestimmung des Absolutwertes von f werden Vergleichsmessungen an dünnen Absorbern mit bekanntem Debye-Waller-Faktor benutzt (metallisches Eisen, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Das Resultat dieser Auswertung zeigt Abb. 5, in der in üblicher Weise $\{-\ln f\}$ als Funktion der Temperatur aufgetragen ist.

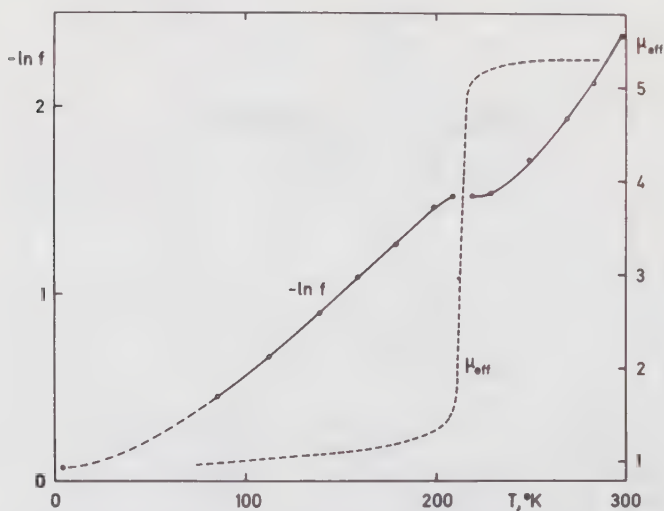


Abb. 5: $\{-\ln f(T)\}$ für $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ (Polymorph I in [6]). $H_{\text{eff}}(T)$ nach [6] ist gestrichelt eingezeichnet.

Als vorläufiges Ergebnis dieser ersten Messung von $f(T)$ an einer Verbindung mit einem sprunghaften Übergang $^5T_2 \rightleftharpoons ^1A_1$ ergibt sich: Der Debye-Waller-Faktor $f(T)$ zeigt beim Übergang innerhalb der Genauigkeit von Messung und Auswertung keine sprunghafte Änderung ⁺).

Zur Zeit werden $f(T)$ -Messungen an $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ vorbereitet, um zu prüfen, ob der bei $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ gefundene $f(T)$ -Verlauf für derartige Substanzen typisch ist.

⁺) Eine sprunghafte Änderung von $f(T)$ um den Faktor $\approx 1,7$ tritt z.B. beim $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ bei $T_c = 141^\circ\text{K}$ auf [10]. Oberhalb von T_c rotieren die (NH_3) -Gruppen frei um ihre dreizählige Achse. Unterhalb von T_c wird diese Rotation "eingefroren". Das genaue Verhalten des Kristallgitters bei T_c ist nicht bekannt. Auch beim $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ändert sich $f(T)$ bei $\approx 195^\circ\text{K}$ um den Faktor ≈ 2 . Dieser Sprung hängt ebenfalls mit einer Änderung des Bewegungszustandes der Protonen zusammen [11].

[8] G.A.Bykov and Pham Zuy Hien, Soviet Phys.JETP 16, 646 (1963)

[9] G.Lang, Nucl.Instr.and Meth.24, 425 (1963)

[10] L.Asch and J.M.Friedt in: Proceedings of the Conference on Mössbauer Spectroscopy, Dresden 1971, S.447

[11] M.H.Villavicencio, P.H.Domingues and J.Danon in: Proc. of the International Conference on Applications of the Mössbauer Effect, Israel 1972, H-8

In (III,1) werden einige Eisen(II)-Komplexe untersucht, die alle folgendes Verhalten zeigen:

a) das effektive magnetische Moment μ_{eff} ändert sich als Funktion der Temperatur nicht sprunghaft wie in Abb. 3, sondern über einen Temperaturbereich von etwa 120°K

b) μ_{eff} hat auch bei T = 77°K noch Werte zwischen 2 und 4 μ_{Bohr} .

Beispiele sind die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{X}_2$ mit X = ClO_4 ; BF_4 ; BPh_4 und I in Abb. 6. Dasselbe gilt auch für $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2]\text{X}_2$ mit X = BF_4 ; ClO_4 das im Anhang (b) zu (III,1) behandelt wird. Die heterozyklischen Liganden sind dabei:

mephen = 2-methyl-1,10-phenanthrolin

pythiaz = 2,4-bis(2-pyridyl)thiazol

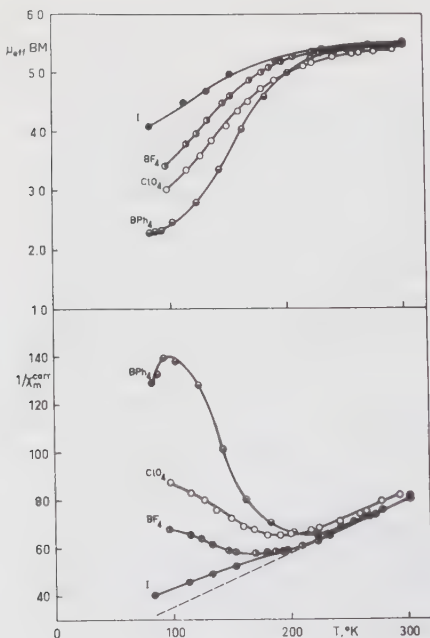
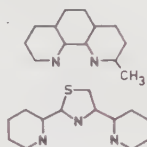


Abb. 6:

Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und [molare Suszeptibilität χ_m^{corr}] $^{-1}$ als Funktion der Temperatur für $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{X}_2$ mit X = ClO_4 ; BF_4 ; BPh_4 und I.

Reprinted from:

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 56, NUMBER 6

15 MARCH 1972

Slow Electronic Relaxation in ${}^5T_{2-1}A_1$ Spin Equilibria of Tris(2-methyl-1,10-phenanthroline)Iron(II) Complexes: A Mössbauer Effect Study

E. KÖNIG,* G. RITTER, H. SPIERING, AND S. KREMER

Institutes of Physical Chemistry II and Physics II, University of Erlangen-Nürnberg, 8520 Erlangen, Germany

AND

K. MADEJA AND A. ROSENKRANZ

Institute of Inorganic Chemistry, University of Greifswald, 22 Greifswald, Germany

(Received 12 November 1970)

The ${}^{57}\text{Fe}$ Mössbauer effect in $[\text{FeL}_4](\text{ClO}_4)_2$ (I) and $[\text{FeL}_4](\text{BF}_4)_2$ (II) has been studied between 295 and 4.2°K (L = 2-methyl-1,10-phenanthroline). At 295°K, compound I exhibits a quadrupole split pair of lines characteristic of a 5T_2 ground state, $\Delta E_Q({}^5T_2) = 1.03 \text{ mm sec}^{-1}$ and $\delta^{18}({}^5T_2) = +0.95 \text{ mm sec}^{-1}$. At 244°K, line broadening is observed. At even lower temperatures, e.g., at 196°K, the relative intensity of the doublet has decreased and a second doublet typical of a 1A_1 ground state has appeared. At 4.2°K, 72.7% of the intensity is due to 1A_1 , $\Delta E_Q({}^1A_1) = 0.57 \text{ mm sec}^{-1}$, and $\delta^{18}({}^1A_1) = 0.38 \text{ mm sec}^{-1}$. Similar behavior is encountered in II. The observations are accounted for by slow electronic relaxation between 5T_2 and 1A_1 in the temperature range between 230 and 120°K and the assumption of permanently paramagnetic molecules which become apparent below 77°K. A change of the relaxation at about 244°K is likely. From the temperature dependence of $\Delta E_Q({}^5T_2)$, the axial field splitting is $\delta = -640 \text{ cm}^{-1}$ in I and $\delta = -580 \text{ cm}^{-1}$ in II. In conjunction with magnetic data it is demonstrated that the ${}^5T_{2-1}A_1$ energy separation ϵ varies with temperature: $\epsilon = 300 \text{ cm}^{-1}$ at 294°K and $\epsilon = 990 \text{ cm}^{-1}$ at 98°K in I and similarly in II. In an applied field of 50 kG, the sign of V_{zz} is positive for the 1A_1 component in both I and II.

I. INTRODUCTION

In a continuing effort to investigate and characterize ${}^5T_{2-1}A_1$ spin equilibria in iron(II) complexes,¹⁻³ we have studied the ${}^{57}\text{Fe}$ Mössbauer effect in the perchlorate and tetrafluoroborate of tris(2-methyl-1,10-phenanthroline)iron(II), $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{X}_2$, X = ClO_4 , BF_4 . Recently, the magnetism of these compounds was studied by Goodwin and Sylva⁴ between 300 and 98°K, and a pronounced decrease of the magnetic moment with lowering of temperature was encountered. On the basis of this observation, Goodwin and Sylva⁴ suggested that spin equilibria between the ground states 5T_2 and 1A_1 might be involved. However, an unambiguous experimental verification of the crossover situation is impossible as long as only the magnetic susceptibility is investigated since this quantity is an average over all states thermally populated. Indeed, similar temperature dependence of the magnetism may be encountered in certain exchange-coupled systems.

The results of measurements of the quadrupole splitting, the isomer shift, and the magnetic hyperfine interaction which will be presented below show that, in these compounds, ${}^5T_{2-1}A_1$ equilibria are indeed present in a limited range of temperature. In addition, valuable molecular parameters such as the axial ligand field splitting δ and the ${}^5T_{2-1}A_1$ energy separation ϵ have been determined.

II. EXPERIMENTAL

The preparation of the compounds was accomplished by a method similar to that of Pfeiffer and Christeleit.⁵ An aqueous solution containing an excess of sodium perchlorate or sodium tetrafluoroborate was added dropwise to a solution of iron(II) chloride tetrahydrate

and 2-methyl-1,10-phenanthroline in the ratio 1:3. The resulting yellow product was recrystallized from acetone and dried at elevated temperature.

Analyses: $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$. Calculated: Fe, 6.67; C, 55.93; H, 3.62; N, 10.03; Cl, 8.47; O, 15.28. Found: Fe, 6.62; C, 55.68; H, 3.68; N, 10.12; Cl, 8.49. $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{BF}_4)_2$. Calculated: Fe, 6.88; C, 57.67; H, 3.70; N, 10.35; B, 2.66; F, 18.72. Found: Fe, 6.81; C, 57.48; H, 3.73; N, 10.35.

Mössbauer spectra between 77 and 300°K were measured with a Frieske and Höpfner FHT 800A constant-acceleration spectrometer operating in the multiscaler mode. Another spectrometer was employed for measurements at 4.2°K. In this apparatus, the modulation of the pulse-height is achieved by the driving wave form. The output of the multichannel analyzer was punched onto paper tape, processed by an LGP 21 computer, and the normalized spectra were plotted by a Calcomp 565 plotter. Cobalt-57 diffused into copper was used as source which was kept at room temperature during all measurements between 77 and 300°K. Suitable corrections which were determined in a separate run were applied to all isomer shifts resulting from measurements where source and absorber were at different temperatures. In measurements at 4.2°K, both source and absorber were always at the same temperature. The isomer shifts δ^{18} are measured relative to the midpoint of the spectrum of an iron foil absorber at 293°K. To convert to the sodium nitroprusside scale, add $+0.257 \text{ mm sec}^{-1}$. Movement of the source toward the absorber corresponds to positive velocities. The error bars shown in Figs. 1 and 3 represent the statistical error only.

External magnetic fields were generated using a superconducting coil capable of producing 50 kG.

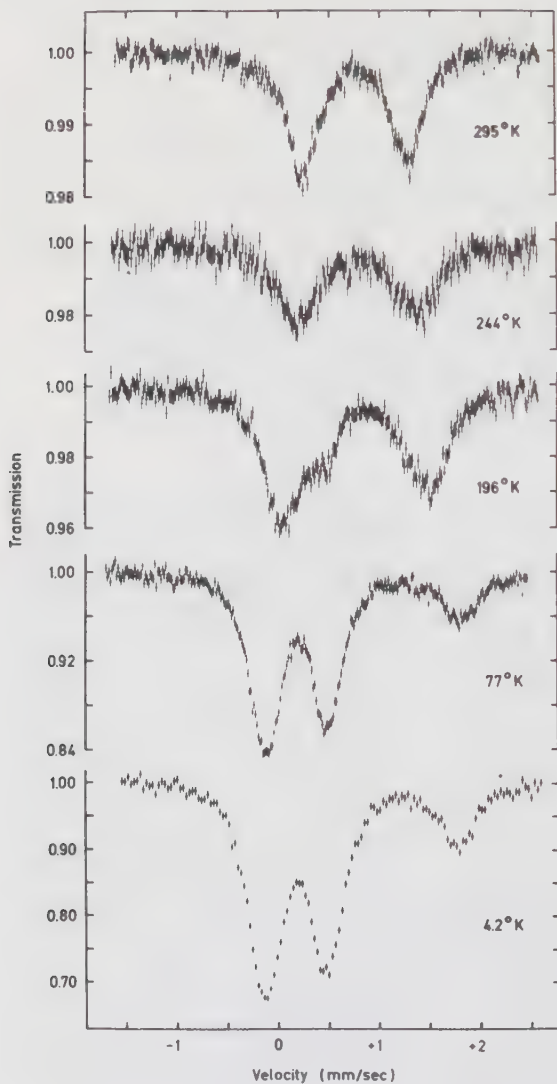


FIG. 1. Mössbauer spectra of $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{ClO}_4)_2$ at different temperatures.

MÖSSBAUER STUDY OF IRON COMPLEXES

3141

TABLE I. ^{57}Fe Mössbauer effect data for $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{X}_2$ complexes, $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$.

Compound	T (°K)	$\Delta E_Q(^5T_2)$ (mm sec $^{-1}$)	$\delta^{18}(^5T_2)$ ^a (mm sec $^{-1}$)	$\Delta E_Q(^1A_1)$ (mm sec $^{-1}$)	$\delta^{18}(^1A_1)$ ^a (mm sec $^{-1}$)
$[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{ClO}_4)_2$	295°	1.03±0.02	+0.95±0.03	...	...
	244°	1.16±0.04	+0.97±0.05	...	...
	196°	1.36±0.06	+0.98±0.05	0.48±0.06	+0.43±0.05
	77°	1.96±0.06	+1.01±0.05	0.56±0.04	+0.39±0.03
	4.2°	1.99±0.06	+0.98±0.05	0.57±0.04	+0.38±0.03
$[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BF}_4)_2$	295°	1.02±0.02	+0.95±0.03	...	...
	244°	1.16±0.04	+0.95±0.05	...	...
	196°	1.33±0.04	+0.96±0.05	...	...
	77°	1.84±0.06	+0.98±0.05	0.50±0.04	+0.39±0.03
	4.2°	1.83±0.08	+0.98±0.06	0.52±0.05	+0.39±0.04

^a Isomer shifts δ^{18} relative to natural iron at 293°K.

The field was acting upon the sample in a direction parallel to the path of the γ rays.

Magnetic susceptibilities were measured in the temperature range 77 to 300°K with a Faraday magnetic balance employing a Varian 6-in. magnet equipped with Henry-type pole pieces and a Cahn RG electrobalance. $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ was used as calibrant. All measurements were made at three different field strengths (5000, 7000, and 9000 G), and no field dependence was observed. The molar susceptibilities were corrected for diamagnetism of the constituents using the following correction terms (in 10^{-6} cgs/mol): Fe^{2+} , -13; mephen, -117; ClO_4^- , -34; BF_4^- , -39. The relation $\mu_{\text{eff}} = 2.84(\chi_m' T)^{1/2}$ was employed to obtain the effective magnetic moment μ_{eff} from the corrected molar susceptibility χ_m' and the temperature T in °K.

III. THE MÖSSBAUER SPECTRUM

A. The Quadrupole Splitting and the Isomer Shift

The Mössbauer spectrum of $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{ClO}_4)_2$ consists, at 295°K, of a simple doublet (cf. Fig. 1) having a quadrupole splitting $\Delta E_Q = 1.03$ mm sec $^{-1}$. This value being in the range characteristic of high-spin iron(II), it is assumed that the ground state is essentially 5T_2 . Some contribution of the 1A_1 state of low-spin iron(II) has to be accepted, however, the evidence being the unequal intensity of the lines. Microcrystalline samples and very finely powdered absorbers produce practically identical spectra. Therefore, orientation effects are considered unlikely as origin of the different line intensity. The possible influence of the Karyagin-Goldanskii effect has not been investigated. With decreasing temperature, i.e., between 295 and 77°K, the value of ΔE_Q increases almost linearly, and at even lower temperature, i.e., between 77 and 4.2°K, ΔE_Q stays practically constant, viz., $\Delta E_Q = 1.99$ mm sec $^{-1}$. At 244°K, the lines are significantly broadened. At 196°K, a second doublet becomes apparent as a shoulder on

the low-velocity line and similar behavior is encountered in the adjacent temperature range. The second spectrum becomes the dominating one at 77°K (and down to 4.2°K), its value of $\Delta E_Q = 0.56$ mm sec $^{-1}$ being characteristic of iron(II) in a 1A_1 ground state. The behavior of the Mössbauer spectrum of $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BF}_4)_2$ is completely analogous, and the resulting parameter values are included in Table I. In all cases of overlapping spectra, the parameters were determined from a decomposition into pairs of Lorentzian lines.

The isomer shifts of the high-spin and the low-spin iron(II) spectrum, viz., $\delta^{18} = +0.98$ mm sec $^{-1}$ and $+0.39$ mm sec $^{-1}$, respectively, are practically constant throughout the temperature range studied. In addition, these values are characteristic of the ground states suggested on the basis of the quadrupole splitting.

The results demonstrate that, in fact, a transition $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ takes place with decreasing temperature. The situation is complicated by the incomplete change of the ground state as evidenced by the finite intensity of the high-spin iron(II) spectrum at cryogenic temperatures. Since, between 77 and 4.2°K, the relative intensity of the high-spin part of the spectrum is practically constant, essentially all molecules involved in the electronic relaxation process are in the 1A_1 ground state. Consequently, the molecules giving rise to the 5T_2 spectrum do not contribute to the spin equilibrium, and may thus be considered as simple paramagnets consistent with the interpretation of magnetic susceptibilities (*vide infra*). An analogous assumption has been introduced in several similarly behaving iron(II) systems.^{3,6,7} To obtain an estimate of the permanently paramagnetic portion of the molecules, we determined the area ratio under the Mössbauer spectra corresponding to the 5T_2 and 1A_1 ground states both at 77 and 4.2°K. At 4.2°K, the results indicate that 27.3% and 32.0% of the molecules are permanently in a 5T_2 state in $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BF}_4)_2$, respectively.⁸ This treatment implies the assumption of equal Debye-Waller factors of both the

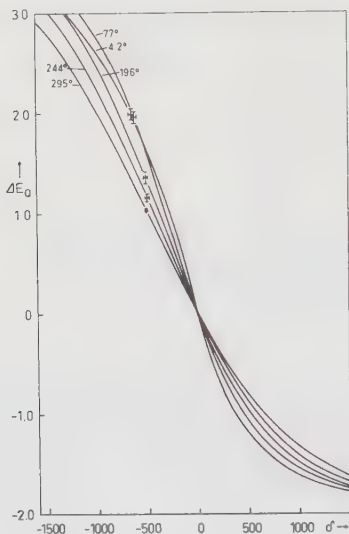


Fig. 2. Calculated quadrupole splitting ΔE_Q plotted against the axial field splitting δ for a variety of temperatures. Experimental values of ΔE_Q for $[\text{Fe}(\text{mphen})_3](\text{ClO}_4)_3$ are marked on the curves for the appropriate temperature.

5T_2 and 1A_1 ground state molecules. It is obvious that, at and below 77°K, the quadrupole splitting of the pure 5T_2 state may be extracted directly from the observed Mössbauer spectra. These values will be used subsequently to calculate effective parameters of the ligand field.

The observation, between 230 and 120°K, of separate Mössbauer spectra characteristic of the 5T_2 and 1A_1 ground states requires the correlation time for electronic relaxation between these spin states to be greater than the effective quadrupole period $\omega_Q^{-1}(^1A_1)$ for the low-spin state.

Above 244°K, fast electronic relaxation between the 5T_2 and 1A_1 states cannot be strictly ruled out. In this case, the apparent ΔE_Q values would be reduced as compared to those of a pure 5T_2 state and would be expected to increase with increasing temperature. Although such effects might occur at higher temperatures, the results of our measurements, which we extended to $\sim 360^\circ\text{K}$, are uncertain given the expected superposition with the temperature dependence of ΔE_Q , the small magnitude of the change, and the likelihood of a thermal decomposition of the compounds studied. Nevertheless, the line broadening observed at

244°K presumably may be considered as an indication of a changing relaxation time.

In summary, slow electronic relaxation has been established between 230 and 120°K, whereas fast relaxation appears likely above 244°K. The behavior in the neighborhood of 196°K conforms to observations in similar iron(II) systems. In fact, slow relaxation was reported for all $[\text{Fe}^{II}-\text{N}_6]$ crossover systems studied by the Mössbauer technique thus far.^{1-3,9-14} Recently, Jesson *et al.*^{9,10} erroneously quoted results of two of the present authors^{1,3} as examples of fast relaxation in iron(II), although discrete transitions within the 5T_2 and 1A_1 states were clearly observed.^{2,11} Pure fast relaxation producing intermediate ^{57}Fe Mössbauer spectra was encountered^{15,16} exclusively in certain $[\text{Fe}^{III}-\text{S}_6]$ complexes, viz. tris(dithiocarbamates) of iron(III).

B. Calculation of Ligand Field Parameters

The values of ΔE_Q obtained above may be employed to calculate parameters of the ligand field. To this end we consider an axial (i.e., tetragonal or trigonal) distortion of the cubic field and assume this contribution to be considerably larger than that of a possible rhombic distortion. The appropriate Hamiltonian may be written, in the usual notation, as

$$\mathcal{H} = \sum_i [\zeta(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{i}) + (\delta/3)(l_i^2 - 12)]. \quad (1)$$

Here, ζ is the spin-orbit coupling constant and δ the splitting of the 5T_2 term by the ligand field distortion and is taken as positive whenever the 5E is lower. Operating with (1) on the 15 basic wavefunctions of the 5T_2 term, viz.,

$$|^5T_2, \xi M_s\rangle \quad |^5T_2, \eta M_s\rangle \quad |^5T_2, \zeta M_s\rangle$$

($M_s = 2, 1, 0, -1, -2$)¹⁷ produces nine levels, i.e., three singlets and six doublets.⁷ The corresponding wavefunctions are employed to calculate matrix elements of the nuclear quadrupole-interaction Hamiltonian

$$\mathcal{H}_Q = [\epsilon^2 Q' \langle r^{-3} \rangle / 7I(2I-1)] \times \sum_i \{ (l_i \cdot I)^2 + \frac{1}{2}(l_i \cdot I) - 2I(I+1) \}, \quad (2)$$

and therefore the quadrupole splitting ΔE_Q follows.¹⁸

In Fig. 2, values of ΔE_Q calculated according to (2) are plotted as functions of the axial field splitting δ for the temperatures of 4.2, 77, 196, 244, and 295°K. Covalency effects were ignored except that the spin-orbit coupling constant ζ was reduced from its free ion value of 400 to 320 cm^{-1} . The maximum theoretical value of ΔE_Q is $(2/7)\epsilon^2 Q' \langle r^{-3} \rangle$, and this was equated to 4.0 mm sec^{-1} , which gives

$$\epsilon^2 Q' \langle r^{-3} \rangle = 14.0 \text{ mm sec}^{-1}. \quad (3)$$

This is justified since the largest observed quadrupole splitting in ferrous compounds is only slightly smaller,

viz., 3.81 to 3.90 mm sec⁻¹, dependent on the temperature, for a hydrotris(1-pyrazolyl) borate chelate.¹⁰

The ΔE_Q values which were observed for the compounds studied here (cf. Table I) are indicated for [Fe(mephen)₃](ClO₄)₂, as an example, in Fig. 2 on the curves for the corresponding temperature. The resulting values of δ for both compounds are compiled in Table II. It should be observed that experimental ΔE_Q values obtained at or above 244°K may be reduced somewhat subject to fast relaxation between ⁵T₂ and ¹A₁ states (cf. Sec. III.A above). Also, this treatment implies a positive sign of ΔE_Q (viz. Fig. 2) and thus of V_{zz} (cf. Sec. III.C below). No reasonable values of δ are obtained if a negative sign of ΔE_Q is assumed. In general, the values of δ in the cryogenic temperature range are larger than those at higher temperatures. Since the ΔE_Q values at 77 and 4.2°K should reflect best the quadrupole splitting of a pure ⁵T₂ state, the average of the corresponding δ values, viz.,

$$\delta = -640 \pm 30 \text{ cm}^{-1}, \text{ for } [\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{ClO}_4)_2,$$

$$\delta = -580 \pm 30 \text{ cm}^{-1}, \text{ for } [\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BF}_4)_2$$

will be employed subsequently in a numerical fit of magnetic susceptibility data (cf. Sec. IV).

In low-spin ferrous compounds, bonding effects have to be taken into account. If the atomic orbitals $|1\rangle$, $|-1\rangle$, and $|\xi_1\rangle$ ¹⁷ are replaced by the molecular orbitals

$$\alpha|1\rangle + \varphi_1, \quad \alpha|-1\rangle + \varphi_2, \quad \beta|\xi_1\rangle + \varphi_3, \quad (4)$$

where φ_1 , φ_2 , and φ_3 are suitable combinations of ligand orbitals, the application of $3Q$ yields the quadrupole splitting¹⁸

$$\Delta E_Q = (4/7)e^2Q'(r^{-3})(\beta^2 - \alpha^2). \quad (5)$$

In (5), equal bonding within the first two spatially equivalent orbitals of (4) has been assumed. The application of (3) gives

$$|\beta^2 - \alpha^2| = |\Delta E_Q|/8.0, \quad (6)$$

TABLE II. Values of the axial field splitting δ determined according to Fig. 2.

Compound	T (°K)	δ (cm ⁻¹)
[Fe(mephen) ₃](ClO ₄) ₂	295	-510 ± 10
	244	-500 ± 20
	196	-520 ± 20
	77	-630 ± 20
	4.2	-650 ± 30
[Fe(mephen) ₃](BF ₄) ₂	295	-500 ± 10
	244	-500 ± 20
	196	-500 ± 20
	77	-580 ± 20
	4.2	-580 ± 30

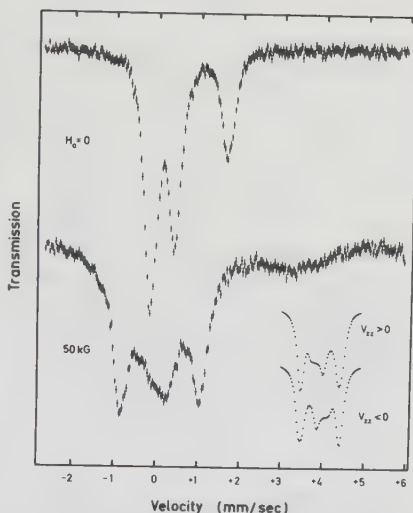


Fig. 3. Mössbauer spectrum of [Fe(mephen)₃](BF₄)₂ without and in an applied field of 50 kG at 4.2°K. Spectra calculated under the assumption of $V_{zz} > 0$ and $V_{zz} < 0$ are shown in the insert at right.

and inserting the values of ΔE_Q for the low-spin component spectrum from Table I gives $|\beta^2 - \alpha^2| = 0.071$ and 0.065 for the perchlorate and the tetrafluoroborate, respectively. These values demonstrate that bonding anisotropy in the ¹A₁ ground state is not significant.

C. The Effect of an External Magnetic Field

Magnetic hyperfine interactions were studied in longitudinal external fields of up to 50 kG and at 4.2°K. Previously, it was demonstrated by Collins^{19,20} that a quadrupole doublet of $\Delta E_Q \geq 1.0$ mm sec⁻¹ splits into a doublet and a triplet in an applied magnetic field. If the doublet is at positive velocities, the sign of $V_{zz} = eq$ in

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2}e^2Q'q(1 + \frac{1}{3}\eta^2)^{1/2} \quad (7)$$

is positive and vice versa, provided the asymmetry parameter $\eta \ll 1$.

Figure 3 (lower part) shows the Mössbauer spectrum of [Fe(mephen)₃](BF₄)₂ in a field of 50 kG. Due to the small quadrupole splitting at $H_a = 0$, viz., $\Delta E_Q = 0.52$ mm sec⁻¹ at 4.2°K, the spectrum of the ¹A₁ state is split into an asymmetric triplet. Also shown are (Fig. 3, insert at right) spectra computed under the

TABLE III. Magnetic susceptibilities of $[\text{Fe}(\text{mephen})_2]\text{X}_2$ complexes, $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$.

X	T (°K)	$10^3 \chi_m'$ (cgs/mole)	μ_{eff}^a
ClO_4	294	12 973	5.55
	195	16 267	5.06
	77	12 420	2.78
BF_4	294	13 226	5.60
	195	18 562	5.40
	77	19 794	3.51

^a Bohr magnetons.

assumption of $V_{zz} > 0$ and $V_{zz} < 0$. From the comparison it is obvious that, in the observed spectrum, V_{zz} is positive. In $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{ClO}_4)_2$, we have shown that likewise $V_{zz} > 0$. The calculated spectra were generated by a program similar to that described by Collins and Travis.²⁰

The single line at positive velocities due to the spectrum of the 5T_2 state is considerably broadened in an external field of 5 kG. If higher field strengths are applied, the line moves to more positive velocities simultaneously being smeared out over a progressively increasing velocity range. No observable effect on the masked low-velocity line has been detected (cf. Fig. 3).

IV. THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY

The corrected molar magnetic susceptibility χ_m' and the magnetic moment μ_{eff} at three representative temperatures are listed in Table III. In qualitative agreement with Goodwin and Sylva,⁴ the values of μ_{eff} show a pronounced decrease with lowering of temperature for both $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{BF}_4)_2$. Although there are some discrepancies between the two sets of data, various reasons (viz., packing errors in the Gouy method, different proportion of high-spin and low-spin Fe^{2+} ions,^{2,3} unknown impurities, etc.) which will not be investigated in this context, may account for these.

It has been established above (cf. Sec. III.A) on the basis of Mössbauer spectra that a transition $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ is encountered with lowering of temperature. This transition causes the concurrent decrease of μ_{eff} . In contrast to systems studied previously,^{2,3} an extended temperature range (approximately 250 to 80°K) is involved in the transition, and thus a specific transition temperature cannot be defined.

Recently, two of the present authors⁷ performed a theoretical analysis of magnetic data derived from iron(II) systems which are supposed to be close to the $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ crossover. According to this study, a certain fraction of permanently paramagnetic material α (cf. Sec. III.A) has to be accepted in most of the compounds considered. If the magnetic moment of this fraction is denoted $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$, the experimental moment

value, $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$, should conform to the relation

$$(\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}})^2 = (1 - \alpha) \{A / [C \exp(\delta/kT) + B]\} + \alpha (\mu_{\text{eff}}^{\text{para}})^2. \quad (8)$$

Here, A and B are certain sums of exponentials,^{7,21} C an adjustable parameter (in what follows, $C = 1$), and δ the energy separation between the centers of gravity of the 5T_2 and 1A_1 terms. A , B , and $\mu_{\text{eff}}^{\text{para}}$ may be calculated as functions of δ , ζ , T , and κ , where κ is the Stevens' orbital reduction factor. If, at a given temperature T , $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}$ is known, δ may thus be obtained on the basis of (8).

An application to the compounds studied in this paper was limited in that reliable values of the axial field splitting δ were unavailable. Employing the δ values determined from Mössbauer spectra in Sec. III.B, the numerical fit to the magnetic data has now been improved. The influence of ζ and κ on the resulting values of δ being negligible,⁷ we fixed $\zeta = 320 \text{ cm}^{-1}$ and $\kappa = 1.0$. The quantity α was estimated to be 0.273 and 0.320 for $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{BF}_4)_2$, respectively (cf. Sec. III.A). In addition, a contribution due to temperature-independent paramagnetism of $\chi_m^{\text{TF}} = 0.421 \times 10^{-3}$ cgs/mole and 0.699×10^{-3} cgs/mole, respectively, has been assumed. With these values, δ varies between $300 \pm 146 \text{ cm}^{-1}$ at 294°K and $990 \pm 13 \text{ cm}^{-1}$ at 98°K in $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{ClO}_4)_2$. The corresponding limiting values of δ in $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{BF}_4)_2$ are $258 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$ at 303°K and $882 \pm 9 \text{ cm}^{-1}$ at 97°K. It is a gratifying result that, at 244°K, where a significant line broadening is observed in the Mössbauer spectra, $\delta = 543 \pm 54 \text{ cm}^{-1}$ is calculated, e.g., for $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{ClO}_4)_2$. Consequently, at this temperature, the 1A_1 term and the spin-orbit levels resulting from 5B_2 (or 5A_1) are approximately equienergetic. The evidence from Mössbauer spectra thus supports and extends our previous conclusion⁷ concerning a temperature-dependent $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ energy separation in the compounds studied.

Note added in proof: Since submission of the manuscript, additional studies on the related systems $[\text{Fe}(\text{mephen})_2](\text{BPh}_4)_2$ and $[\text{Fe}(\text{mephen})_2]\text{I}_2$ were performed. In principle, three possible mechanisms for $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ transitions may be discussed: (i) pure Boltzmann distribution; (ii) spin equilibrium with addition of permanently paramagnetic molecules; (iii) spin-flip mechanism. Of these, (i) may be ruled out as inconsistent with the general observation of $\delta(T)$ and $\alpha \neq 0$. *Slow electronic relaxation* as discussed above would be involved in (ii). However, both (ii) and (iii) account equally well for the observations available at present, a differentiation being impossible on the basis of Mössbauer effect alone.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Professor H. Wegener for his continuing interest as well as for

several fruitful discussions and Dr. H. Hofmann for use of a cryostat. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully appreciated.

* To whom correspondence should be addressed at the Institut für Physikalische Chemie II, 8520 Erlangen, Germany.

- ¹ E. König and K. Madeja, Chem. Commun. **1966**, 61.
- ² E. König and K. Madeja, Inorg. Chem. **6**, 48 (1967); **7**, 2677 (1968).
- ³ E. König, K. Madeja, and K. J. Watson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1146 (1968).
- ⁴ H. A. Goodwin and R. N. Sylva, Australian J. Chem. **21**, 83 (1968).
- ⁵ P. Pfeiffer and W. Christeleit, J. Prakt. Chem. **151**, 127 (1938).
- ⁶ C. M. Harris and E. Sinn, Inorg. Chim. Acta **2**, 296 (1968).
- ⁷ E. König and S. Kremer, Theoret. Chim. Acta **20**, 143 (1971).
- ⁸ The corresponding figures which were obtained at 77°K are 26.2% and 31.0%, respectively. It should be observed that the error involved in the area determination is at least $\pm 1\%$. However, the results of the 4.2°K spectra were actually employed in the calculations described below.

- ⁹ J. P. Jesson and J. F. Weiher, J. Chem. Phys. **46**, 1995 (1967).
- ¹⁰ J. P. Jesson, J. F. Weiher, and S. Trofimenko, J. Chem. Phys. **48**, 2058 (1968).
- ¹¹ E. König, S. Hüfner, E. Steichele, and K. Madeja, Z. Naturforsch. **22A**, 1543 (1967); **23A**, 632 (1968).
- ¹² G. A. Renovich and W. A. Baker, Jr., J. Am. Chem. Soc. **89**, 6377 (1967).
- ¹³ D. M. L. Goodgame and A. A. S. C. Machado, Chem. Commun. **1969**, 1420.
- ¹⁴ R. J. Dosser, W. J. Eilbeck, A. E. Underhill, P. R. Edwards, and C. E. Johnson, J. Chem. Soc. A **1969**, 810.
- ¹⁵ E. Frank and C. R. Abeledo, Inorg. Chem. **5**, 1453 (1966).
- ¹⁶ R. M. Golding and H. J. Whitfield, Trans. Faraday Soc. **62**, 1713 (1966).
- ¹⁷ J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge U. P., Cambridge, 1961).
- ¹⁸ R. M. Golding, *Applied Wave Mechanics* (Van Nostrand, London, 1969).
- ¹⁹ R. L. Collins, J. Chem. Phys. **42**, 1072 (1965).
- ²⁰ R. L. Collins and J. C. Travis, in *Mössbauer Effect Methodology*, edited by I. J. Gruverman (Plenum, New York, 1967), Vol. 3, p. 123.
- ²¹ E. König and A. S. Chakravarty, Theoret. Chim. Acta **9**, 151 (1967).

Anhang a: Daten für die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{X}_2$ mit
 $\text{X} = \text{BPh}_4; \text{I}$ aus [22].

Der ^{57}Fe -Mößbauer-Effekt wurde in $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BPh}_4)_2(\text{I})$ und $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{I}_2(\text{II})$ zwischen 298 und 4,2°K untersucht (mephen = 2-Methyl-1,10-phenanthrolin). Verbindung I zeigt bei 298°K ein für einen $^5\text{T}_2$ -Grundzustand charakteristisches Dublett mit $\Delta E_0(^5\text{T}_2) = 0,96 \text{ mm sec}^{-1}$ und $\delta(^5\text{T}_2) = +0,96 \text{ mm sec}^{-1}$. Ab 223°K beobachtet man das Auftreten eines zweiten, für einen $^1\text{A}_1$ -Grundzustand charakteristischen Dubletts, dessen Intensität mit fallender Temperatur zunimmt. Bei 4,2°K hat $^1\text{A}_1$ eine Intensität von 75,2% und es ist $\Delta E_0(^1\text{A}_1) = 0,61 \text{ mm sec}^{-1}$, $\delta(^1\text{A}_1) = +0,42 \text{ mm sec}^{-1}$. Das Verhalten der Verbindung II ist ähnlich: $^1\text{A}_1$ hat bei 4,2°K eine Intensität entsprechend 37,3%. Aus der Temperaturabhängigkeit von $\Delta E_0(^5\text{T}_2)$ läßt sich die axiale Ligandenfeldaufspaltung zu $\delta = -440 \text{ cm}^{-1}$ für I sowie II abschätzen. Die Analyse magnetischer Daten zeigt, daß der $^5\text{T}_2 - ^1\text{A}_1$ -Termaabstand ε stark von der Temperatur abhängt, $\varepsilon = 98 \text{ cm}^{-1}$ bei 303°K und $\varepsilon = 890 \text{ cm}^{-1}$ bei 83°K für I mit ähnlichen Werten für II. In einem äußeren Magnetfeld von 40 kG ergibt sich $V_{zz} > 0$ für den $^1\text{A}_1$ -Grundzustand von I und II. Für die Natur des beobachteten Überganges können drei Vorstellungen diskutiert werden. 1. reine Boltzmann-Verteilung; 2. „Spin-Gleichgewichte“ mit permanent paramagnetischem Anteil; 3. „Umklapp“-Mechanismus. Ein direkter Einfluß des Anions auf den $^5\text{T}_2 - ^1\text{A}_1$ -Übergang ist nicht festzustellen.

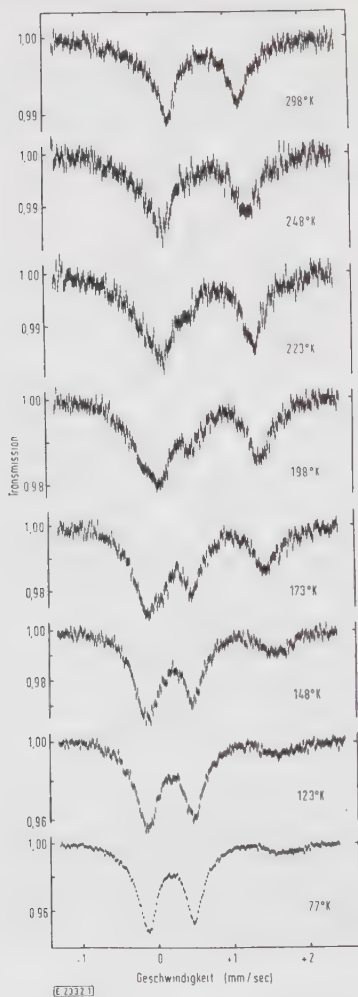


Abb. 1
 Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BPh}_4)_2$ bei Temperaturen
 zwischen 298 und 77°K

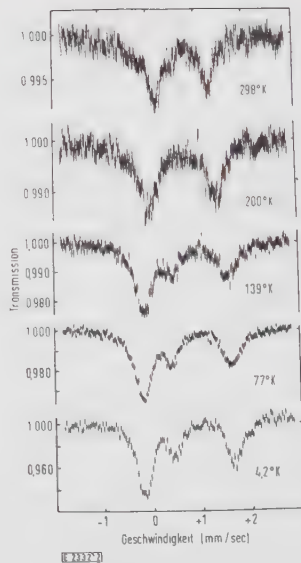


Abb. 2
 Mößbauer-Spektren von $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]\text{I}_2$ bei Temperaturen zwischen 298 und 4,2°K

Tabelle 1
Ergebnisse von Untersuchungen des ^{57}Fe -Mößbauer-Effektes am $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BPh}_4)_2$

T (°K)	$\Delta E_Q(^5\text{T}_2)$ (mm sec $^{-1}$)	$\delta^{58}(^5\text{T}_2)^a$ (mm sec $^{-1}$)	$\Delta E_Q(^1\text{A}_1)$ (mm sec $^{-1}$)	$\delta^{58}(^1\text{A}_1)^a$ (mm sec $^{-1}$)	$^5\text{T}_2$ Flächen	$^1\text{A}_1$ Flächen
298	$0,96 \pm 0,03$	$+0,96 \pm 0,03$	—	—	0,935	0,065
248	$1,15 \pm 0,04$	$+0,96 \pm 0,03$	—	—	0,871	0,129
223	$1,23 \pm 0,04$	$+0,98 \pm 0,04$	$(0,55 \pm 0,08)$	$(+0,42 \pm 0,06)$	0,740	0,260
198	$1,34 \pm 0,06$	$+0,99 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,04$	$+0,43 \pm 0,04$	0,642	0,358
173	$1,42 \pm 0,06$	$+0,99 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,04$	$+0,41 \pm 0,04$	0,487	0,513
148	$1,59 \pm 0,10$	$+1,03 \pm 0,04$	$0,62 \pm 0,04$	$+0,40 \pm 0,04$	0,321	0,679
123	$1,63 \pm 0,08$	$+1,00 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,04$	$+0,42 \pm 0,04$	0,242	0,758
77	$1,81 \pm 0,08$	$+1,01 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,03$	$+0,41 \pm 0,03$	0,187	0,813
4,2	$1,81 \pm 0,08$	$+1,00 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,03$	$+0,42 \pm 0,03$	0,248	0,752

^a) Isomerieverschiebung δ^{58} relativ zu natürlichem Eisenmetall bei 298 °K.

Tabelle 2
Ergebnisse von Untersuchungen des ^{57}Fe -Mößbauer-Effektes am $[\text{Fe}(\text{mephen})_3]_2$

T (°K)	$\Delta E_Q(^5\text{T}_2)$ (mm sec $^{-1}$)	$\delta^{58}(^5\text{T}_2)^a$ (mm sec $^{-1}$)	$\Delta E_Q(^1\text{A}_1)$ (mm sec $^{-1}$)	$\delta^{58}(^1\text{A}_1)^a$ (mm sec $^{-1}$)	$^5\text{T}_2$ Flächen	$^1\text{A}_1$ Flächen
298	$1,11 \pm 0,04$	$+0,97 \pm 0,03$	—	—	0,829	0,171
200	$1,40 \pm 0,04$	$+0,96 \pm 0,03$	—	—	0,753	0,247
139	$1,70 \pm 0,06$	$+0,97 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,06$	$+0,37 \pm 0,05$	0,616	0,384
77	$1,81 \pm 0,06$	$+0,98 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,04$	$+0,36 \pm 0,04$	0,598	0,402
4,2	$1,79 \pm 0,06$	$+0,98 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,04$	$+0,36 \pm 0,04$	0,627	0,373

^a) Isomerieverschiebung δ^{58} relativ zu natürlichem Eisenmetall bei 298 °K.

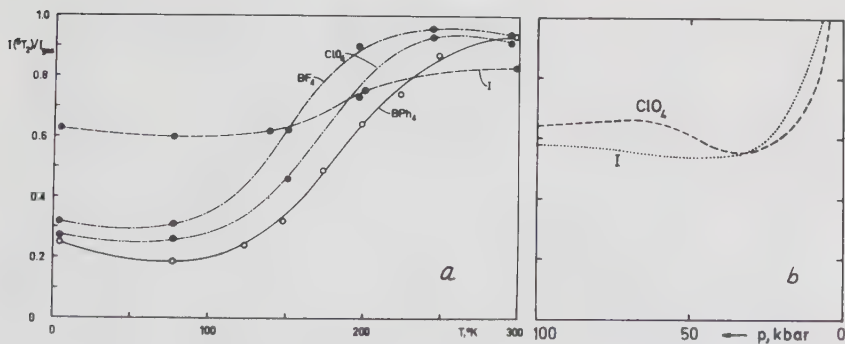


Abb.3: Bruchteil $I(^5\text{T}_2)/I_{\text{gesamt}}$ der von den $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen im $^5\text{T}_2$ -Zustand stammenden Fläche im Mößbauerspektrum
a) als Funktion der Temperatur bei Normaldruck (vgl.Tab.)
b) als Funktion des Druckes bei konstanter Temperatur nach [23]

- [22] E.König, G.Ritter, B.Braunecker, K.Madeja, H.A.Goodwin und F.E.Smith, Berichte der Bunsen-Gesellschaft 76, 393 (1972)
[23] C.B.Bargerion and H.G.Drickamer, J.Chem.Phys. 55, 3471 (1971)

Anhang b:

Die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2]\text{X}_2$ mit $\text{X} = \text{BF}_4; \text{ClO}_4$ zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur ein ganz ähnliches Verhalten wie die (mephen)-Verbindungen. Die Mössbauerspektren der (pythiaz)-Verbindungen lassen sich besonders gut auswerten, weil alle Linien im Mössbauerspektrum deutlich voneinander getrennt sind. Die Linien II und IV in Abb. 4 stammen von Eisen(II)-Ionen im $^5\text{T}_2$ -Zustand (vgl. die ΔE_Q - und δ^IS -Werte in Tab. 3). Die Quadrupolaufspaltung für die Linien I und III ist mit $\Delta\text{E}_\text{Q} \approx 1,6 \text{ mm/sec}$ wesentlich größer als $\Delta\text{E}_\text{Q}(^1\text{A}_1) \approx 0,6 \text{ mm/sec}$ bei den (mephen)-Verbindungen. Die Isomerieverschiebung $\delta^\text{IS} \approx 0,3 \text{ mm/sec}$ für das Dublett I-III ist aber charakteristisch für Fe(II)-Ionen im $^1\text{A}_1$ -Zustand.

Tabelle 3: Mössbauerdaten von $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$

T (°K)	$\Delta\text{E}_\text{Q}(^5\text{T}_2)$ (mm/sec)	$\Delta\text{E}_\text{Q}(^1\text{A}_1)$ (mm/sec)	$\delta^\text{IS}(^5\text{T}_2)$ (mm/sec)	$\delta^\text{IS}(^1\text{A}_1)$ (mm/sec)
298	$1,29 \pm 0,03$		$0,93 \pm 0,04$	
266	$1,41 \pm 0,03$		$0,97 \pm 0,04$	
236	$1,49 \pm 0,03$	$1,49 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,07$
210	$1,58 \pm 0,03$	$1,55 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,05$
190	$1,62 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,05$
164	$1,66 \pm 0,03$	$1,59 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,04$
141	$1,72 \pm 0,03$	$1,59 \pm 0,03$	$0,97 \pm 0,04$	$0,29 \pm 0,04$
112	$1,77 \pm 0,03$	$1,59 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,04$
86	$1,84 \pm 0,03$	$1,60 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$
4,2	$1,90 \pm 0,03$	$1,59 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$

Isomerieverschiebung δ^IS relativ zu natürlichem Eisenmetall bei 298°K.

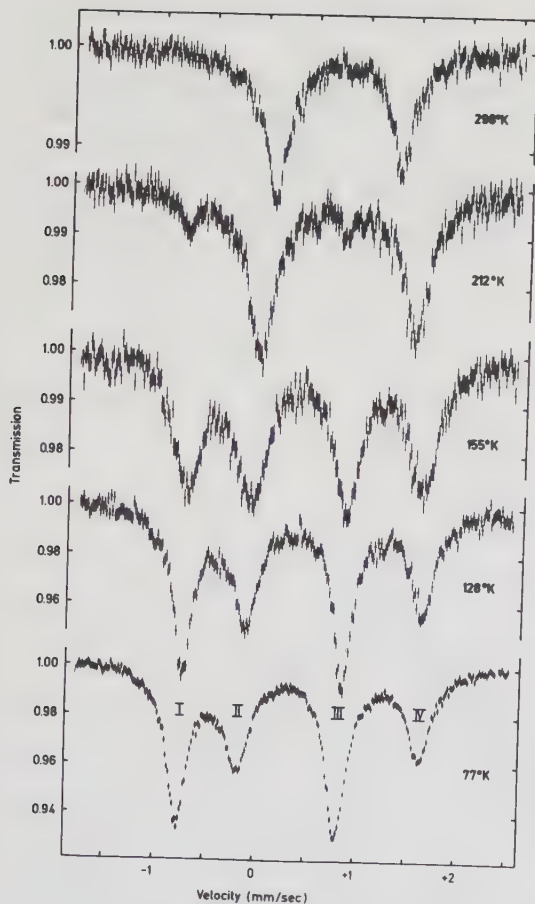
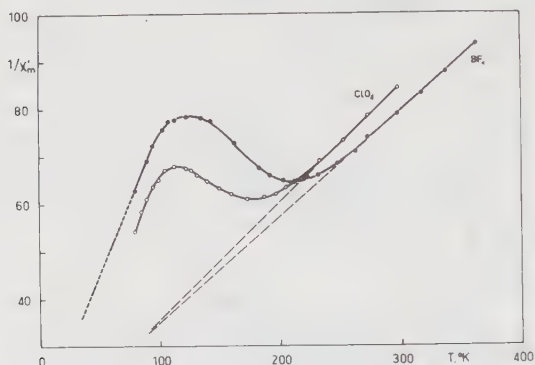


Abb.4:
Mössbauerspektren von
 $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$
bei verschiedenen Tem=
peraturen

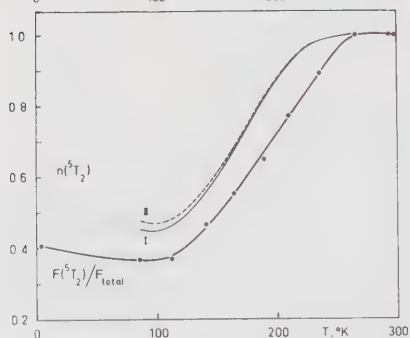
Die Untersuchungen an den in (III,1) behandelten $^5\text{T}_2 \rightleftharpoons ^1\text{A}_1$ -Über= gängen sind nicht abgeschlossen. Insbesondere läßt sich aus den Mössbauerspektren und den Suszeptibilitätsdaten (Abb.6 der Ein= leitung und Abb.5) nicht entnehmen, ob die Debye-Waller-Faktoren f für die Eisen(II)-Ionen im $^5\text{T}_2$ - bzw. $^1\text{A}_1$ -Zustand bei jeder Tem= peratur gleich groß sind. (Vgl. dazu den Verlauf von $f(T)$ für $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ in der Einleitung zu III,1)

Unter der Annahme $f_T(^5T_2) = f_T(^1A_1)$ für die Debye-Waller-Faktoren erhält man aus den Mössbauerspektren:

- α) Den Bruchteil $n_T(^5T_2) = N_T(^5T_2)/N$ der Eisen(II)-Ionen im 5T_2 -Zustand (N: Gesamtzahl der Fe(II)-Ionen in der Probe). Mit $f_T(^5T_2) = f_T(^1A_1)$ gilt nämlich in Abb.5b für die Flächen F im Spektrum $F_T(^5T_2)/F_{\text{total}} = n_T(^5T_2)$.



(a)



(b)

Abb.5: (a) (Molare Suszeptibilität χ_m)⁻¹ von $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2]\text{X}_2$ für $\text{X} = \text{BF}_4; \text{ClO}_4$ als Funktion der Temperatur. Die Curie-Weiss-Geraden sind gestrichelt eingezeichnet

- (b) Bruchteil $F_T(^5T_2)/F_{\text{total}}$ der von den Eisen(II)-Ionen im 5T_2 -Zustand stammenden Fläche im Mössbauerspektrum und aus Suszeptibilitätsdaten ermittelter Bruchteil $n_T(^5T_2)$ der Fe(II)-Ionen im 5T_2 -Zustand (I: $\mu_{\text{eff}}(^1A_1) = 1 \mu_{\text{Bohr}}$; II: $\mu_{\text{eff}}(^1A_1) = 0$)

Die Größe $F_T(^5T_2)/F_{\text{total}}$ zeigt keine meßbare thermische Hysteresis.

- B) Die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors $f(T)$.
 Mit $f_T(^5T_2) = f_T(^1A_1) = f(T)$ gilt für die Gesamtflächen im Mössbauerspektrum (Abb.6): $F(T)/F(T=298^\circ\text{K}) \approx f(T)/f(T=298^\circ\text{K})$.
 Da in dieser Gleichung die Sättigungseffekte vernachlässigt werden, sind die Werte von $f(T)/f(T=298^\circ\text{K})$ zu klein und zwar hier um 4% bei 90°K ; 2% bei 140°K ; 1% bei 200°K .

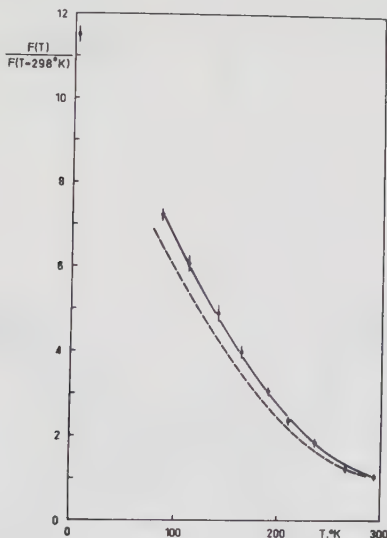


Abb.6: Verhältnis $F(T)/F(T=298^\circ\text{K})$ der Gesamtflächen im Mössbauerspektrum für $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$ (gestrichelte Kurve: $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{ClO}_4)_2$).

Den in Abb.5b zusätzlich eingezeichneten $n_T(^5T_2)$ -Verlauf erhält man aus den Suszeptibilitätsdaten unter folgenden Annahmen:

- 1.) Die gemessene (molare) Suszeptibilität $\chi(T)$ läßt sich schreiben als $\chi(T) = n_T(^5T_2)\chi_T(^5T_2) + [1 - n_T(^5T_2)]\chi_T(^1A_1)$
- 2.) $\chi_T(^5T_2)$ folgt auch für $T \approx 250^\circ\text{K}$ dem Curie-Weiss-Gesetz mit $\theta = -56^\circ\text{K}$, das man für $T \approx 250^\circ\text{K}$ erhält (Abb.5a).

- 3.) Die Fe(II)-Ionen im 1A_1 -Zustand haben ein (praktisch) temperaturunabhängiges $\mu_{\text{eff}}(^1A_1) \approx 1\mu_{\text{Bohr}}$ in Übereinstimmung mit Messungen an Low-Spin-Eisen(II)-Verbindungen. Abb. 5b zeigt, daß $n_T(^5T_2)$ nur schwach von dem Wert für $\mu_{\text{eff}}(^1A_1)$ abhängt.

Beim $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2(\text{BF}_4)_2$ sind diese Annahmen für $\chi(T)$ nach Abb. 5b mit der Annahme $f_T(^5T_2) = f_T(^1A_1)$ nicht verträglich. Dasselbe gilt für $[\text{Fe}(\text{mephen})_3](\text{BPh}_4)_2$. Weitere Untersuchungen zu diesem Punkt sind noch im Gange.

(III,2-3) Hyperfeine Wechselwirkung in Eisen(II)-Verbindungen

Einleitung

Ein Beispiel für die Mössbauerspektren, die durch elektrische und magnetische Hyperfeinwechselwirkung in polykristallinen Eisen(II)-Verbindungen entstehen, gibt Abb. 5. Sie zeigt die Spektren von $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$ bei $4,2^\circ\text{K}$ ohne äußeres Magnetfeld ($H_{\text{ext}} = 0$) und in einem Feld von 40 kG parallel zur Beobachtungsrichtung.

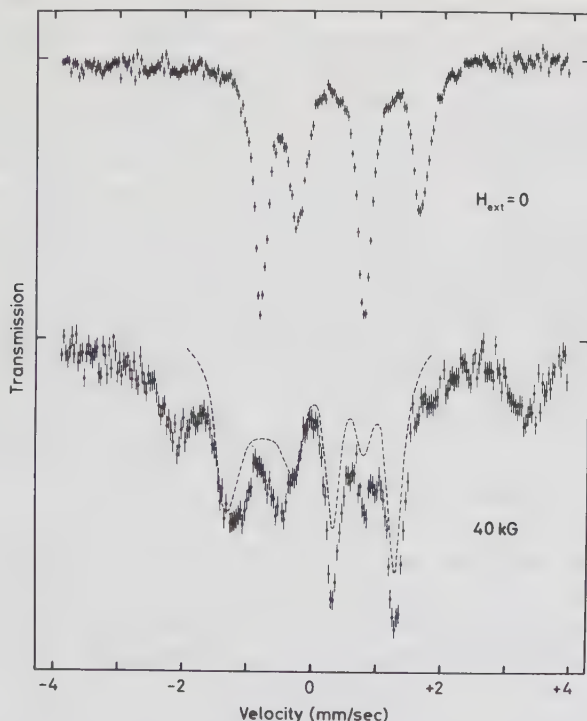


Abb. 5: Mössbauerspektren eines polykristallinen Absorbers von $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$ bei $4,2^\circ\text{K}$ ohne äußeres Magnetfeld ($H_{\text{ext}} = 0$) und in einem Feld von 40 kG parallel zur Beobachtungsrichtung. Das gerechnete Spektrum mit $V_{zz} < 0$ und $\eta = 0$ für die Fe(II)-Ionen im 1A_1 -Zustand ist gestrichelt eingezeichnet.

Wenn am Ort des ^{57}Fe -Kerns nur ein elektrischer Feldgradient wirksam ist, erhält man ein Mössbauerspektrum, das aus zwei HfS-Linien besteht. Beim $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$ ist bei $4,2^\circ\text{K}$ ein Teil der Fe(II)-Ionen im $^1\text{A}_1$ -Zustand und liefert ohne äußeres Magnetfeld das Liniendublett mit der höheren Intensität in Abb. 5, während das zweite Dublett von den Fe(II)-Ionen im $^5\text{T}_2$ -Zustand stammt. Der Energieabstand der beiden Linien eines solchen Quardrupoldubletts ist proportional zu $|V_{zz}| \cdot \sqrt{1 + \eta^2/3}$. Die Größen V_{zz} und $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ sind die beiden unabhängigen Parameter des elektrischen Feldgradiententensors im Hauptachsensystem in der üblichen Bezeichnungsweise. Es ist nicht möglich, aus einem solchen Mössbauerspektrum eines dia- oder paramagnetischen polykristallinen Absorbers V_{zz} und η getrennt zu bestimmen oder das Vorzeichen von V_{zz} zu erhalten. Bei vielen Verbindungen ist man jedoch auf die Untersuchung polykristalliner Proben angewiesen, weil geeignete Einkristalle nicht verfügbar sind. Mehr Information liefern aber auch die Mössbauerspektren polykristalliner Absorber in einem äußeren Magnetfeld $\underline{H}_a$. Für die hier betrachteten Eisen(II)-Verbindungen hat man dabei zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Die Fe(II)-Ionen sind im $^1\text{A}_1$ -Zustand. Das äußere Feld $\underline{H}_a$ kann mit dem $^1\text{A}_1$ -Zustand allein kein inneres Magnetfeld $\underline{H}_i$ am Kernort erzeugen (vgl. die einzelnen Anteile von $\underline{H}_i$ in Punkt b). Am Kernort des ^{57}Fe ist also nur $\underline{H}_a$ und der elektrische Feldgradient wirksam. Das führt zu Mössbauerspektren wie in Abb. 6, aus denen man das Vorzeichen von V_{zz} direkt ablesen kann. In [6] wird zusätzlich gezeigt, wie die Form dieser Spektren von η abhängt.

Vergleicht man beim $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$ das für $H_a = 40 \text{ kG}$ parallel zur Beobachtungsrichtung berechnete Spektrum (in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnet) mit Abb. 6, so folgt für die Fe(II)-Ionen im $^1\text{A}_1$ -Zustand: $V_{zz} < 0$ und $\eta = 0$.

[6] R.L. Collins and J.C. Travis, in "Mössbauer Effect Methodology", edited by I.J. Gruverman (Plenum, New York, 1967), Vol. 3, p. 123

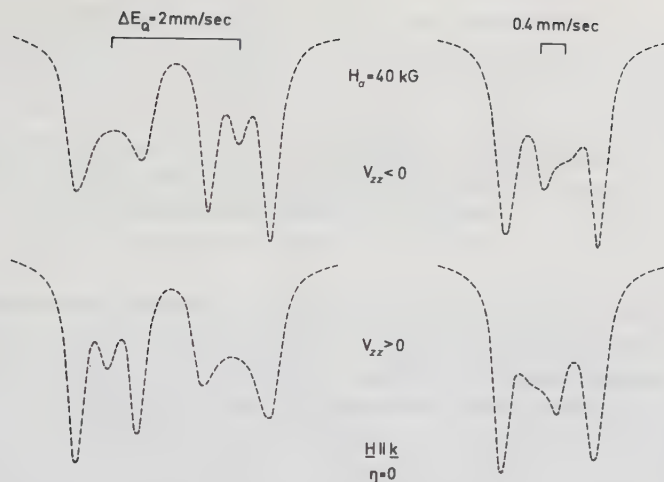


Abb. 6: Gerechnete Mössbauerspektren für einen polykristallinen Absorber. Am Kernort des ^{57}Fe ist ein elektrischer Feldgradient mit $\eta=0$ und ein äußeres Magnetfeld $\underline{H}_a$ in Beobachtungsrichtung $\underline{k}$ wirksam. Die Winkel zwischen den Kristallachsen der einzelnen Mikrokristalle und $\underline{H}_a$ sind statistisch verteilt. Die Lage der zwei HfS-Linien für $H_a = 0$ ist jeweils eingezeichnet.

- b) Die Fe(II) -Ionen sind im 5T_2 -Zustand. Dann ist bei tiefer Temperatur ($4,2^\circ\text{K}$) in einem äußeren Magnetfeld $\underline{H}_a$ der thermische Mittelwert des Erwartungswertes für das magnetische Moment der Hülle $\langle \underline{\mu} \rangle \neq 0$. Für den Fall schneller Relaxation ist $\langle \underline{H}_1 \rangle$ in Störungsrechnung zweiter Ordnung in guter Näherung zu $\langle \underline{\mu} \rangle$ proportional. Im äußeren Feld $\underline{H}_a$ entsteht daher ein inneres Magnetfeld $\underline{H}_1$ am Kernort, dessen Betrag wesentlich größer sein kann als der von $\underline{H}_a$. Da das Fe(II) -Ion in einem (5D)-Zustand ist, sind Magnetisierung und inneres Feld anisotrop. $\underline{H}_1$ und $\underline{H}_a$ stehen deswegen i.a. nicht parallel und das am Kernort insgesamt wirksame Feld $\underline{H}_{\text{eff}} = \underline{H}_a + \underline{H}_1$ hängt ab von der Orientierung von $\underline{H}_a$ relativ zu den Kristallachsen. Das innere Feld $\underline{H}_1$

setzt sich zusammen aus drei Beiträgen: dem Fermi-Kontaktfeld $\underline{H}_C$, das durch eine nicht verschwindende Spindichte der Elektronen am Kernort entsteht, dem Feld $\underline{H}_L$, das von der Bahnbewegung der Elektronen herrührt und einem Anteil $\underline{H}_S$, der vom magnetischen Moment des Spins der Elektronen außerhalb des Kerns stammt. Dieser letzte Anteil ist dann von Null verschieden, wenn die Ladungsverteilung eine niedrigere Symmetrie hat als die kubische.

Beim $[\text{Fe}(\text{pythiaz})_2](\text{BF}_4)_2$ ergeben entsprechend (b) die Fe(II)-Ionen im 5T_2 -Zustand bei 4,2°K für $H_a = 40$ kG in Abb. 5 ein HfS-Spektrum, dessen Gesamtaufspaltung wesentlich größer ist, als es dem von außen angelegten Magnetfeld entspricht. Da sich die Form der HfS-Linien wegen der Überlagerung mit dem Spektrum der Fe(II)-Ionen im 1A_1 -Zustand nur ungenau bestimmen läßt, wird hier keine genaue Analyse durchgeführt.

Beispiele für die Auswertung der Mössbauerspektren von paramagnetischen Verbindungen der Fe(II)-Ionen im 5T_2 -Zustand in äußeren Magnetfeldern werden in (III, 2) behandelt. In (III, 3) wird die erste Eisen(II)-Verbindung untersucht, bei der die achtfache Koordination des Eisens gesichert ist. Eine vorläufige Diskussion des Mössbauerspektrums in einem äußeren Magnetfeld von 40 kG zeigt, daß hier ein maximales inneres Feld von ca. 230 kG auftritt und daß V_{zz} positives Vorzeichen hat.

(III,2)

"PROCEEDINGS OF THE CONFERENCE ON MÖSSBAUER SPECTROMETRY"

Dresden, 1971 S.358

HYPERFEINE WECHSELWIRKUNG IN EISEN(II)-VERBINDUNGEN

Spiering H., Zimmermann R., Ritter G.

Physikalisches Institut der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, BRD

Die Mössbauerspektren von Pulverabsorbieren paramagnetischer Salze der Fe^{2+} -Ionen im $^5\text{T}_2$ -Zustand in äußeren Magnetfeldern werden in C_{2h} -Symmetrie mit einem Computerprogramm berechnet. Sie hängen ab von den Kristallfeldparametern und den Konstanten der hyperfeinen Wechselwirkung $H_L = 2\mu_B \langle r_L^{-3} \rangle$ und H_C (Kontaktterm). Das Eisen (II) fluosilikat $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde in äußeren Magnetfeldern bis $H_a = 50 \text{ kG}$ als Pulverabsorber vermessen. Mit den aus Suszeptibilitätsmessungen bei $4,2^\circ\text{K}$ bestimmten Kristallfeldparametern ($\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ [1]) und Mössbauermessungen am Einkristall im Magnetfeld [2] werden die Hyperfeinkonstanten festgelegt: $H_L = 295 \text{ kG} \hat{=} 2.4 \cdot a^{-3}$ und $H_C = -200 \text{ kG}$. Weitere Einzelheiten der Pulverspektren können bei Symmetrierniedrigung (C_{2h}) unter Berücksichtigung eines axialen Suszeptibilitätstensors erklärt werden.

Die Berechnung eines Mössbauerspektrums erfordert die Kenntnis der stationären Eigenzustände (schnelle Relaxation zwischen den Zuständen der Hüllenelektronen ist Voraussetzung) und Eigenwerte des Fe^{57} -Kerns im Kristall mit dem magnetischen Moment μ_I und dem Quadrupolmoment Q . Der Hamiltonoperator eines Fe^{2+} -Ions im Kristallfeld und äußeren Magnetfeld H_a für diese Eigenzustände ist:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_K + \mu_B (L + 2S) H_a + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q - \mu_I H_a$$

Der Kristallfeldhamiltonian $\mathcal{H}_K$ wird mit Beschränkung auf den $^5\text{T}_{2g}$ -Unterraum des ^5D -Raumes in der Basis:

$$q_0 = Y_{20}, \quad q_1 = -i\sqrt{\frac{2}{3}}(Y_{22} - Y_{2-2}) + i\sqrt{\frac{2}{6}}(Y_{21} + Y_{2-1}), \quad q_2 = \sqrt{\frac{2}{3}}(Y_{22} + Y_{2-2}) + \sqrt{\frac{2}{6}}(Y_{21} - Y_{2-1})$$

berechnet. Die dreizählige Achse ist z-Achse in D_{3d} und die y-Achse C_2 -Achse in C_{2h} -Symmetrie. In C_{2h} -Symmetrie transformieren sich die Zustände nach den Darstellungen A_1, A_2, A_1 . $\mathcal{H}_K$ hat die Form:

$$\mathcal{H}_K(\delta_1, \delta_2, m, \lambda) = H_0 + \lambda L S \quad \text{mit}$$

$$\langle q_0 | H_0 | q_0 \rangle = 0, \quad \delta_1 = \langle q_1 | H_0 | q_1 \rangle, \quad \delta_2 = \langle q_2 | H_0 | q_2 \rangle, \quad m = \langle q_0 | H_0 | q_2 \rangle$$

Im äußeren Magnetfeld werden die Kristallfeldzustände durch den Hamiltonian $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_K + \mu_B (\underline{L} + 2\underline{S}) \underline{H}_a$ im wesentlichen bestimmt, da der Operator $\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q - \mu_I \cdot \underline{H}_a$ für den High-Spin-Zustand $^5T_{2g}$ des Fe^{2+} im allgemeinen sehr klein gegen $\mathcal{H}_1$ ist. $\mathcal{H}_2$ wird in Störungsrechnung behandelt. $\mathcal{H}_M$ und $\mathcal{H}_Q$ beschreiben die hyperfeine magnetische und Quadrupol-Wechselwirkung der Hüllenelektronen mit dem Kern [3].

$$\mathcal{H}_M = \mu_I \left\{ 2\mu_B \langle r_L^{-3} \rangle \underline{L} + H_c \underline{S} + 2\mu_B \langle r_{3c}^{-3} \rangle \underline{Q}_d \right\}$$

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{4} \frac{e^2(4-R)Q}{I(2I-1)} \langle r_a^{-3} \rangle \text{Spur}(\mathcal{H}_J)$$

mit den Operatoren

$$\mathcal{L}_{ik} = \frac{1}{2} (L_i L_k + L_k L_i) - 2\delta_{ik}, \quad \mathcal{J}_{ik} = \frac{1}{2} (I_i I_k + I_k I_i) - \frac{1}{4} \delta_{ik}, \quad \underline{Q}_d = \frac{1}{4} \mathcal{Q}_2$$

Der konstante Gitterbeitrag $(1-\gamma_{\infty}) Q_{\text{lat}} \approx 0.02 \text{ mm/sec}$ [4] für das $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird hier vernachlässigt. Zur Einschränkung der Parameter werden die Erwartungswerte $\langle r_L^{-3} \rangle$ und $\langle r_{3c}^{-3} \rangle$ als gleich angenommen [3].

Die Eigenzustände des Operators $\mathcal{H}_1$ werden näherungsweise im 5A_1 -Unterraum berechnet, da der Operator $\mu_B (\underline{L} + 2\underline{S}) \underline{H}_a \ll \mathcal{H}_K$ für hinreichend große δ_1, δ_2 -Werte ist. Beim $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ führt diese Näherung für Felder bis $H_a = 50 \text{ kG}$ auf Fehler von $\leq 0.3 \%$ der Erwartungswerte von $\underline{L}$ und $\underline{S}$.

In C_{2h} -Symmetrie muß für den Pulverabsorber über die Viertelskugel gemittelt werden. Es wurden 240 Punkte auf der Einheitskugel gleichmäßig verteilt und so mit Gewichten versehen, daß die Integrale über die Kugelfunktionen Y_{00} bis Y_{60} bis auf maximal 1 % Fehler richtig berechnet werden (4-fache Punktdichte führt auf 0,05 % Fehler). Die Rechenzeit auf der CD-3300 für ein Spektrum beträgt ca 50 sec. Bei 4-facher Punktdichte änderten sich die Spektren unwesentlich. Ein Fit für die fünf Parameter $\delta_1, \delta_2, m, H_L, H_c$ in C_{2h} ist wegen der großen Rechenzeiten nicht durchführbar.

In der Arbeit von E. König [1] sind die Suszeptibilitätsmessungen am $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ von L. C. Jackson [5] gefittet worden. Für 4,2 K wird mit den Parametern $\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ gute Übereinstimmung

In den gemessenen und gerechneten Suszeptibilitätstensoren (χ) erzielt. C. E. Johnson [2] hat an Einkristallen im äußeren Feld $H_{az} = 30 \text{ kG}$ parallel zur trigonalen Achse ein inneres Feld $H_{iz} = -14,1 \text{ kG}$ und für $H_{ax} = 30 \text{ kG}$ senkrecht zur trigonalen Achse $H_{ix} = -153 \text{ kG}$ gefunden. Mit den thermischen Mittelwerten der Erwartungswerte von $L_x, S_x, L_z, S_z, O_{dx}, O_{dz}$ und den Feldern H_{ix}, H_{iz} lassen sich zwei Gleichungen aufstellen, die das Kontaktfeld H_c und das Feld H_L festlegen:

$$\begin{aligned} -153 \text{ kG} &= -(H_L \cdot (\overline{\langle L_x \rangle} + \overline{\langle O_{dx} \rangle}) + H_c \overline{\langle S_x \rangle}) \\ -14,1 \text{ kG} &= -(H_L \cdot (\overline{\langle L_z \rangle} + \overline{\langle O_{dz} \rangle}) + H_c \overline{\langle S_z \rangle}) \end{aligned}$$

Mit $\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda = -100 \text{ cm}^{-1}$ berechnet das Computerprogramm in 5T_2 :

$$\begin{aligned} \overline{\langle L_x \rangle} &= -0,232, \quad \overline{\langle O_{dx} \rangle} = -0,078, \quad \overline{\langle S_x \rangle} = -1,229 \\ \overline{\langle L_z \rangle} &= 0,000, \quad \overline{\langle O_{dz} \rangle} = +0,008, \quad \overline{\langle S_z \rangle} = -0,059 \end{aligned}$$

Damit erhält man $H_L = 298 \text{ kG} \hat{=} 2,4 \cdot a_o^{-3}$ und $H_c = -200 \text{ kG}$. Die mit diesen Parametern gerechneten Mössbauerspektren eines Pulverabsorbers in Abhängigkeit vom äußeren Feld ergaben keine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Die charakteristische Verbreiterung ($H_a = 30 \text{ kG}$) und Asymmetrie ($H_a = 50 \text{ kG}$) der linken Absorptionslinien wird nicht wiedergegeben (Abb. 1 e). Diese Besonderheiten werden erreicht mit den Daten: $\delta_1 = 997 \text{ cm}^{-1}$, $2\delta_2 - \delta_1 = \delta$, $m = -\sqrt{\delta_2(\delta_2 - \delta_1)}$. Das entspricht einer Drehung des Hauptachsensystems des χ -Tensors und des EFG-Tensors gegen das oben definierte Achsensystem. Die Einheitsvektoren in Richtung der Hauptachsen sind:

$$\begin{aligned} e_x^x &= (0,998, 0, 0,055) \quad e_y^x = (0,055, 0, 0,998) \quad e_z^x = (0, -1, 0) \\ e_x^{\text{EFG}} &= (0, -1, 0) \quad e_y^{\text{EFG}} = (1,000, 0, 0,049) \quad e_z^{\text{EFG}} = (-0,049, 0, 1,000) \end{aligned}$$

Dabei verliert der EFG seine axiale Symmetrie: $\langle \mathcal{L}_{zz} \rangle = -1,82$, $\eta = 0,16$. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich mit einem axialen χ -Tensor in C_{2h} -Symmetrie nicht erreichen. Insbesondere verbreitern unabhängig von der Größe des äußeren Feldes die rechten Absorptionslinien nicht und die Lagen (angepaßt bei $H_a = 30 \text{ kG}$) weichen bei $H_a = 50 \text{ kG}$ von den gemessenen ab (Abb. 1 d). Diese Unstimmigkeiten sind bei den Fits der Suszeptibilitätsdaten von M. Majumdar, S. K. Datta [6] mit $\lambda = -90 \text{ cm}^{-1}$ und E. König [1]

mit $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$ noch größer.

Abb. 2 zeigt gerechnete und gemessene Spektren des $\text{Fe(phen)}_2(\text{N}_3)_2$.

Die Anpassung der gerechneten Spektren wurde durchgeführt bei

$H_a = 30 \text{ kG}$ unter folgenden Annahmen: χ -Tensor ist axial, $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$,

$H_L = 0.8 \cdot (4.8a_o^{-3})$ und der Gitterbeitrag zum EFG-Tensor ist vernach-

lässigbar. Dann ergibt sich der Parametersatz: $\delta_1 = 797 \text{ cm}^{-1}$,

$\delta_2 = 794 \text{ cm}^{-1}$, $m = -49 \text{ cm}^{-1}$, $H_L = 480 \text{ kG}$, $H_C = -235 \text{ kG}$. Es sind weitere Eisen(II)-Salze als Pulverabsorber in äußeren Magnetfeldern gemessen worden, die die gleichen Effekte zeigen:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(phen)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Fe(mphen)}_2\text{Cl}_2$, $\text{Fe(dip)}_2\text{Cl}_2$.

Eine weitaus bessere Auswertung wäre möglich mit sorgfältigen Messungen an Einkristallen verschiedener Orientierung zum äußeren Magnetfeld, da dann ein Fit mit dem Computerprogramm über mehrere Parameter durchführbar wird. Solche Messungen sind geplant und in Vorbereitung an den Substanzen $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, für die bereits einige Mössbauerdaten aus Messungen an Einkristallen ohne Magnetfeld nach dem Verfahren von P. Zory [7] gut bekannt sind [8], [9].

- [1] E. König, Theoret. chim. Acta (Berl) 9, 151 (1967)
- [2] C. E. Johnson, Proc. Phys. Soc. 92, 748 (1967)
- [3] A. Abragam, B. Bleaney in: Elektron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Ed. W. Marshall, D. H. Wilkinson, Clarendon Press Oxford 1970
- [4] N. J. Nozik, M. Kaplan, Phys. Rev. 159, 2, 273 (1967)
- [5] L. C. Jackson, Phil. Mag. 4, 269 (1959)
- [6] M. Majumdar, S. K. Datta, Indian J. Phys. 41, 590 (1968)
- [7] P. Zory, Phys. Rev. 140, A1401 (1965)
- [8] R. Ingalls, Phys. Rev. 172, 295 (1968)
- [9] K. Chandra, S. P. Puri, Phys. Rev. 169, 272 (1968).

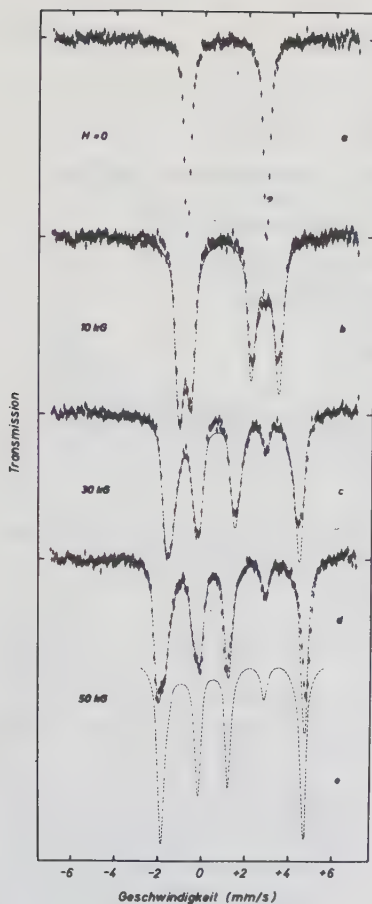


Abb. 1
 $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

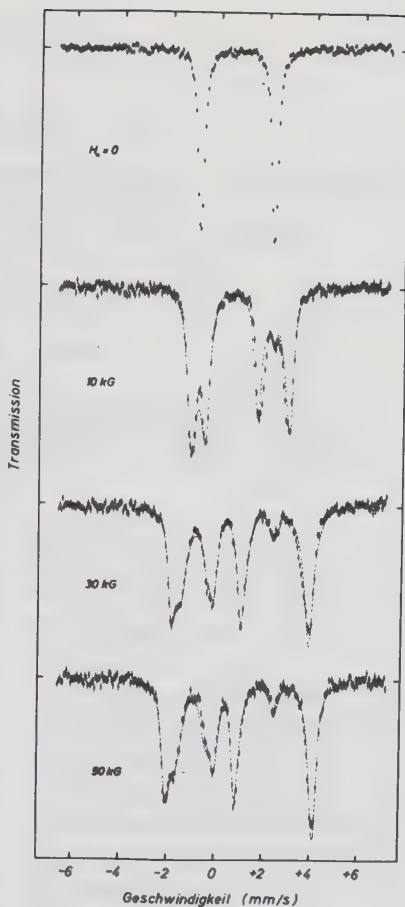


Abb. 2
 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{N}_3)_2$
(phen: 1,10-Phenanthrolin)

Mössbauerspektren bei 4.2 K in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld H_a parallel zur Beobachtungsrichtung. Die mit den im Text angegebenen Parametern berechneten Spektren sind gestrichelt eingezeichnet.

(III,3)

Volume 13, number 1

CHEMICAL PHYSICS LETTERS

1 February 1972

EXTREMELY LARGE QUADRUPOLE SPLITTING IN THE MOSSBAUER SPECTRUM
OF THE EIGHT-COORDINATED COMPLEX
TETRAKIS-(1,8-NAPHTHYRIDINE) IRON(II) PERCHLORATE

E. KÖNIG*, G. RITTER, E. LINDNER** and I.P. LORENZ

*Institutes of Physical Chemistry II, Physics II, Inorganic Chemistry II,
University of Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Germany*

Received 22 November 1971

The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of $[\text{FeL}_4](\text{ClO}_4)_2$ where $\text{L} = 1,8\text{-naphthyridine}$ is characterized by ΔE_Q -values between 4.26 mm sec^{-1} at 298°K and 4.54 mm sec^{-1} at 4.2°K , $V_{zz} > 0$, and $\delta\text{IS} = +1.06 \text{ mm sec}^{-1}$. An applied magnetic field of 40 kG generates a hyperfine field H_i approximately parallel to the V_{zz} axis and $H_{i,\text{max}} \approx 230 \text{ kG}$.

Quadrupole splitting values for the more familiar high-spin iron(II) complexes in six- or four-coordinated stereochemistries are in the range $1.0\text{--}3.5 \text{ mm sec}^{-1}$. Very few previously reported compounds of iron have values of ΔE_Q larger than 3.50 mm sec^{-1} . Between these is a high-spin pyrazolylborate chelate of iron(II) (termed "compound III" [1]) which shows $\Delta E_Q = 3.81 \text{ mm sec}^{-1}$ at 298°K [1] as well as a series of five-coordinated high-spin iron(II) complexes of a macrocyclic ligand where ΔE_Q varies between 3.34 and 3.84 mm sec^{-1} at room temperature [2]. We would like to report in this communication on the large quadrupole splitting, viz., $\Delta E_Q = 4.26 \text{ mm sec}^{-1}$ at 298°K , in the compound $[\text{FeL}_4](\text{ClO}_4)_2$ where L denotes the bidentate heterocyclic ligand $1,8\text{-naphthyridine}$, $\text{L} = \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$.

The unique compound was recently reported by Hendrick and Bodner [3] as the first example of octacoordination in iron(II). The coordination number of eight has been firmly established on the basis of a three-dimensional X-ray structure investigation [4, 5].

* To whom correspondence should be addressed at the Institut für Physikalische Chemie II, D-8520 Erlangen, Germany.

** Present address: Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Germany.

Table I

^{57}Fe Mössbauer effect parameters of tetrakis-(1,8-naphthyridine) iron(II) perchlorate

T (°K)	ΔE_Q (mm sec ⁻¹)	$\delta\text{IS a)}$ (mm sec ⁻¹)
298	4.26 ± 0.03	$+1.06 \pm 0.04$
77	4.54 ± 0.03	$+1.06 \pm 0.04$
4.2	4.54 ± 0.02	$+1.06 \pm 0.03$

a) Relative to natural iron at 298°K . To convert to the sodium nitroprusside scale, add $+0.257 \text{ mm sec}^{-1}$.

According to this study, the Fe^{2+} ion is surrounded by eight nitrogen atoms arranged at the vertexes of a distorted dodecahedron (approximate symmetry D_{2d}). Consequently, there is one set of four shorter Fe-N bonds and another set of four longer ones (average separations $2.22 \text{ \AA}$ and $2.48 \text{ \AA}$, respectively).

The compound was prepared according to the description in the literature [3, 6] and its identity was established by means of chemical analyses and infrared spectra. ^{57}Fe Mössbauer spectra were measured using a Frieseke and Höpfner FHT800A constant-acceleration spectrometer operating in the multiscaler mode. Cobalt-57 diffused into copper was used as source.

Values of the quadrupole splitting ΔE_Q and of the

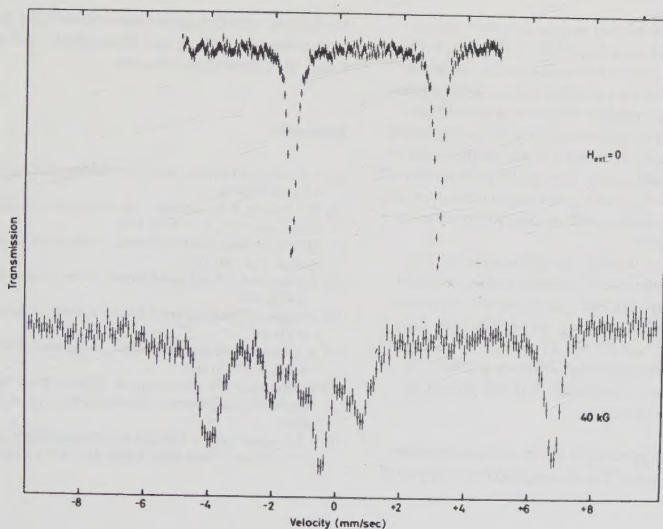


Fig. 1. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of $[\text{Fe L}_4] (\text{ClO}_4)_2$ where $\text{L} = 1,8\text{-naphthyridine}$ at 4.2°K . Upper spectrum in zero magnetic field, lower spectrum at $H_{\text{ext}} = 40 \text{ kG}$ parallel to direction of the γ rays.

isomer shift δ^{IS} , extracted from the spectra which were run at 298° , 77° , and 4.2°K have been collected in table 1. A sample spectrum at 4.2°K is displayed in the top of fig. 1. To the authors' knowledge the compound exhibits the largest quadrupole splitting thus far encountered in any compound of iron(II). This seems to be a consequence of the electronic ground state in D_{2d} symmetry and, therefore, the large value of ΔE_Q may prove helpful in identifying the D_{2d} ligand disposition in iron(II) compounds. On the other hand, the observed isomer shift, viz., $\delta^{\text{IS}} = 1.06 \text{ mm sec}^{-1}$, is completely normal for a high-spin iron(II) complex.

Magnetic hyperfine interactions were studied by application of longitudinal magnetic fields of up to 50 kG at 4.2°K . The zero-field lines in fig. 1 correspond to the centers of gravity of a doublet of relatively high intensity and a quadruplet of lower intensity, respectively. From a comparison with the expected

splitting pattern it follows that the doublet originates in the $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ excited states of the iron nucleus, whereas the quadruplet derives from the $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ excited states. Since the $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ lines appear at higher Doppler velocities, the sign of the electric field gradient is positive ($V_{zz} > 0$). The overall splitting is considerably larger than would correspond to 40 kG , the reason being a hyperfine magnetic field H_i generated by the applied field H_{ext} . Magnitude and direction of H_i depend on the magnitude of H_{ext} and on its orientation with respect to the crystal axes. The effective field at the nucleus is then determined approximately by

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}} + H_i e_z \tanh(\mu_z H_{\text{ext}}/kT), \quad (1)$$

where $H_i \approx 230 \text{ kG}$. In eq. (1), e_z is the unit vector along the z axis corresponding to V_{zz} and $\mu_z \approx 5\mu_B$ is the magnetic moment. Eq. (1) is based on the lowest level being a doublet with $V_{zz} > 0$ having a magnetic moment $\mu = (0, 0, \pm\mu_z)$. Within the D_{2d} symmetry of

the complex, this doublet may be derived from the electronic ground state $^5A_1(e^3t_2^3)$ or $^5B_1(e^3t_2^3)$. The line broadening observed is caused by the statistical distribution of the field gradient axis e_z ensuing from the use of a polycrystalline absorber. A quantitative fit of the spectra in different applied fields employing methods previously discussed [7] will be presented in a forthcoming publication. The results yield the parameters $\langle r^{-3} \rangle_L$, $\langle r^{-3} \rangle_d$, and H_c (the Fermi contact term) of the hyperfine field as well as some information on the crystalline field.

There seems to be only one additional report on the Mössbauer spectrum of iron(II) in duodecahedral coordination, viz., the Fe^{2+} ion in the natural garnet almandine $\{Fe_3^{2+}\}Al_2Si_3O_{12}$ [8]. In this case, $\Delta E_Q \approx 3.5 \text{ mm sec}^{-1}$ and $\delta^{18} \approx 1.31 \text{ mm sec}^{-1}$ were observed. Due to the somewhat different geometry in the garnet, a direct comparison with the present results will not be attempted.

The authors appreciate a gift of 1,8-naphthyridine by Dr. H. Hoffmann. This investigation was supported

by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, the Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, and the Fonds der Chemischen Industrie.

References

- [1] J.P.Jesson, J.F.Weier and S.Trofimenko, J. Chem. Phys. 48 (1968) 2058.
- [2] P.H.Merrell, V.L.Goedken, D.H.Busch and J.A.Stone, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 7590.
- [3] D.G.Hendrickson and R.L.Bodner, Inorg. Nucl. Chem. Letters 6 (1970) 187.
- [4] A.Clearfield, P.Singh and I.Bernal, Chem. Commun. (1970) 389.
- [5] P.Singh, A.Clearfield and I.Bernal, J. Coord. Chem. 1 (1971) 29.
- [6] R.L.Bodner and D.G.Hendrickson, Inorg. Nucl. Chem. Letters 6 (1970) 421.
- [7] H.Spiering, R.Zimmermann and G.Ritter, Proc. Conf. Mössbauer Spectrometry, Dresden (1971), to be published.
- [8] I.S.Lyubutin and A.P.Dodokin, Kristallografiya 15 (1970) 1249 [Transl. Soviet Phys. Cryst. 15 (1971) 1091].

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990